

## 研究简报

## PTCR 纳米陶瓷粉及其烧结体的制备

李东升<sup>\*,1,2</sup> 畅柱国<sup>1</sup> 吴淑荣<sup>1</sup> 熊为森<sup>1</sup> 王尧宇<sup>1</sup><sup>(1)</sup> 陕西省物理无机化学重点实验室, 西北大学化学系, 西安 710069)<sup>(2)</sup> 陕西省化学反应工程重点实验室, 延安大学化学化工学院, 延安 716000)关键词: PTCR 纳米粉 Sol-Gel 法 陶瓷粉体 烧结工艺 陶瓷材料  
分类号: O614

Sol-Gel 法具有反应条件温和、反应物以分子水平分散、反应易控、掺杂准确等优点, 被广泛应用于功能陶瓷、特种玻璃、高效催化剂、复合氧化物材料和纳米材料的合成领域, 因而倍受各国材料科学家的重视<sup>[1-4]</sup>。近年来随着对电子陶瓷材料性能指标需求的不断提高, 对其原料粉体提出了更高的要求。传统固相制陶工艺所得粉体在化学均匀性、组成比、纯度等方面已不能满足这种需求。本文将 Sol-Gel 工艺引入正温度系数热敏电阻陶瓷 (简称 PTCR) 粉体的合成, 采用 Sol-Gel 法成功制备出纯度高、组分均匀、烧结温度低的 BaTiO<sub>3</sub> 基 PTCR 纳米陶瓷粉, 并依据素坯的热分析数据改进了 BaTiO<sub>3</sub> 基 PTCR 陶瓷的传统烧结工艺, 获得了较高电性能的 PTCR 陶瓷材料。这种较高的电性能与其奇特的显微结构有关。

## 1 实验部分

## 1.1 原料

钛酸丁酯(由工业级自提纯), 醋酸钡(由毒重石与工业级乙酸反应制取, 经质检部门检验符合 A. R. 级标准), 醋酸锶、钙、锰、锂、钇及正硅酸乙酯、无水乙醇、冰醋酸均为分析纯。

## 1.2 陶瓷粉的制备及表征

按正交试验选取的 PTCR 陶瓷粉配比 ((Ba<sub>0.90</sub>Sr<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.02</sub>Ti<sub>1.015</sub>O<sub>3.03</sub> · wSiO<sub>2</sub> · xLiO<sub>0.5</sub> · yMnO · zYO<sub>1.5</sub>) 式中 w = 0.03、x = 0.0006、y =

0.0005、z = 0.004) 称量或量取各组分别置于 A、B 两烧杯中, A 杯盛 Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Y<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 和 Li<sup>+</sup> 的醋酸盐溶液, B 杯盛钛酸丁酯、正硅酸乙酯、无水乙醇和冰醋酸, 混合均匀后, 在 25℃ 及电磁搅拌下将 A 杯混合液迅速转入 B 杯制得透明溶胶, 然后经胶凝、真空干燥、球磨得干凝胶粉; 参考其热分析数据, 在 780℃ 焙烧 2h 获陶瓷粉(P<sub>1</sub>)。采用相同方法制备纯 BaTiO<sub>3</sub> 纳米晶(P<sub>0</sub>)。

陶瓷粉的物相采用 Rigaku D/max-3c 改进型全自动 X 射线衍射仪鉴定, Cu Kα 0.15418nm, 步长 0.02°, 管电流 40mA, 管电压 40kV; 粒子形貌用 JSM-5800 型扫描电镜观测; 粉体中残余杂质用 Rigaku RI2100 型 X 射线荧光光谱仪检测, Rh 靶, 管电流 50mA, 管电压 50kV; 比表面积用 Gemini2360 型全自动比表面积分析仪测试, BET 法, 77K 低温 N<sub>2</sub> 气吸附; 热分析在 TA 公司 2100 型热分析仪与 DSC2910 型差示扫描量热仪上进行, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 参比, 升温速度 10℃ · min<sup>-1</sup>, 静态空气。

## 1.3 陶瓷材料的制备及表征

将陶瓷粉加入少量质量分数为 5% 的聚乙烯醇造粒, 在 9800N · cm<sup>-1</sup> 压力下压片 (φ 6.1mm × 2.4mm) 得陶瓷素坯, 根据素坯的相关热分析数据, 改进了 BaTiO<sub>3</sub> 基 PTCR 陶瓷的传统烧结工艺, 并用改进的工艺将素坯在 1280℃ 烧成瓷体, 再烧渗 Ag 电极制成陶瓷材料。陶瓷材料综合电性能采用 JOYINC LTD 公司 RKC-P2000 型 R-T 曲线测试机及耐压测

收稿日期: 2003-02-15。收修改稿日期: 2003-06-04。

陕西省自然科学基金资助项目 (No. 2002B16) 和陕西省物理无机化学重点实验室访问学者基金资助项目 (No. 02JF05)。

\* 通讯联系人。E-mail: LLLc99@163.net

第一作者: 李东升, 男, 33 岁, 博士生, 副教授; 研究方向: 功能配合物和纳米材料。

试测定; 瓷体自然烧结合和断面微观形貌用 JE-OL-JXA-840 型扫描电镜观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 陶瓷粉的结构与粒子大小

干凝胶粉的 TG-DTA 曲线形状与文献<sup>[5]</sup>的相似, 分为三个阶段: 第一阶段 (25 ~ 230℃) 主要脱去吸附水及挥发的有机组分; 第二阶段 (230 ~ 550℃) 为有机酸根燃烧并与其相连的阳离子生成碳酸盐、二氧化钛等一系列反应; 第三阶段 (550 ~ 780℃) 是碳酸钡 (锶、钙) 和二氧化钛相互作用形成钛酸钡锶钙固溶体。参考此热分析数据在 780℃ 煅烧 2h 得陶瓷粉。经 XRD 分析表明, 陶瓷粉的各晶面衍射峰均为单峰, 未出现四方钙钛矿结构特有的 (002) 与 (211) 晶面族衍射峰劈裂的现象, 另外, 从 DSC 曲线中也未观测到吸热、放热峰, 说明陶瓷粉在室温下呈立方钙钛矿结构<sup>[6-9]</sup>。但陶瓷粉的 XRD 数据表明其晶面间距 ( $d$ ) 较纯 BaTiO<sub>3</sub> 纳米晶 ( $P_0$ ,  $d_{XRD}$  约 33nm) 的小 (表 1), 这是由于粉体中 Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 取代 Ba<sup>2+</sup> 占钙钛矿结构 A 位, 且其半径比 Ba<sup>2+</sup> 的小, 从而引起晶胞收缩, 导致晶面间距变小, 但不改变固溶体主晶相的立方钙钛矿 (ABO<sub>3</sub>) 结构。

表 1 陶瓷粉晶粒的  $d$  间距

Table 1 Interplanar Distance of PTCR Nanocrystalline

samples	( $hkl$ )	(001)	(101)	(111)	(002)	(102)	(211)	(202)
$P_0$	$d/pm$	401.5	283.7	231.6	200.6	179.3	163.7	141.8
	$I/I_0$	18	100	27	23	8	26	13
$P_1$	$d/pm$	400.0	282.4	230.8	199.6	178.6	163.1	141.3
	$I/I_0$	17	100	25	26	6	26	13

评估纳米微粒尺寸的方法较多<sup>[10]</sup>, 如比表面积法、X 射线衍射线宽化 Scherrer 公式法、电镜观察法、拉曼散射法和光子相关谱法等。本文采用前三种方法测试陶瓷粉的平均晶粒尺寸, BET 法测得陶瓷粉比表面积为 27.80m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 根据比表面积当量直径换算公式  $d = 6/\rho \cdot S_w^{1/2}$  ( $d$  为晶粒直径 nm,  $\rho$  为样品密度,  $S_w$  为样品比表面积) 算出粉体  $d_{BET}$  约 36 nm; 由 Scherrer 公式  $d = K\lambda/B\cos\theta^{1/2}$  ( $d$  为平均晶粒尺寸,  $K$  为形状因子, 在此  $K=1$ ,  $\lambda$  为 X-ray 波长,  $B$  为峰的额外宽化值,  $\theta$  为布拉格角) 估算出陶瓷粉平均晶粒尺寸 ( $d_{XRD}$ ) 约 30nm; 图 1 为陶瓷粉喷涂金膜 (膜厚约 15nm) 后的 SEM 照片, 可见其外貌呈近球形, 扣除金膜厚度后一次颗粒平均尺寸 ( $d_{SEM}$ ) 约 35nm。分析结果表明, 三种方法所测陶瓷

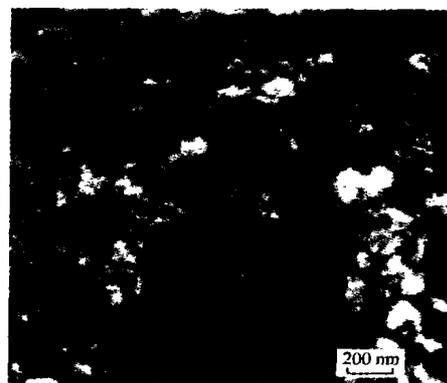


图 1 PTCR 纳米陶瓷粉的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph of the PTCR nanometer ceramic powder 粉的平均晶粒尺寸基本吻合, 说明陶瓷粉的粒度分布集中, 团聚现象较少, 平均晶粒尺寸约 35nm。

### 2.2 烧结工艺的拟订与优化

纳米陶瓷粉具有较高的表面能, 经压制成型后的晶粒界面具有高能量, 使得烧结驱动力 (界面张力) 骤增, 导致其烧结热行为有别于传统微米陶瓷粉。我们用 TA-2100 型热分析仪对陶瓷素坯进行了模拟烧结, 得 TG-DTA 曲线 (图 2)。与传统 PTCR 微米陶瓷粉相比<sup>[11, 12]</sup>, 纳米陶瓷粉素坯烧结热行为的排胶段 (0 ~ 700℃) 基本未变, 但升温烧结段 (700 ~ 1300℃) 的玻璃相熔融温度 (传统法为 1220 ~ 1240℃, 本文为 1000℃) 约提前 220℃, 降温段的玻璃相析晶温度 (传统法为 1230℃, 本文为 1165℃) 约滞后 65℃。

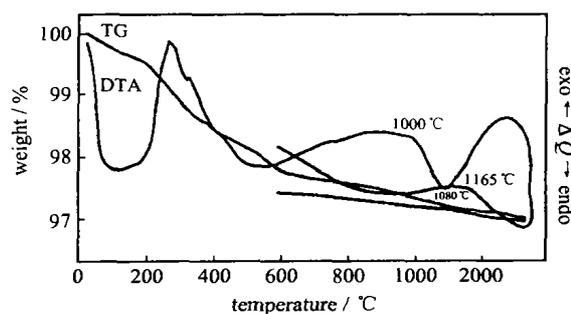


图 2 PTCR 素坯的 TG-DTA 图谱

Fig. 2 TG-DTA curves for the PTCR green-compact

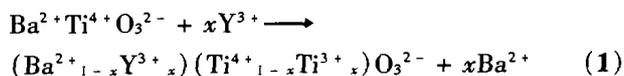
玻璃相熔融及析晶温度的确定是合理拟订 PTCR 陶瓷烧结工艺的关键<sup>[12, 13]</sup>。以此热分析数据为依据, 对传统 PTCR 陶瓷的烧结工艺改进如下: 快速升温区, 由传统 1150℃ 至最高烧结温度变为 900℃ 至最高烧结温度, 在出现液相前采取快速升温可充分发挥玻璃相包裹晶粒的作用, 使晶粒生长均

匀,半导化优良,本文以大于  $1000^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  的速度升温;高温保温区,按传统法,高温保温区一般控制在  $1320\sim 1400^{\circ}\text{C}$  范围,本文采用 Sol-Gel 法合成的纳米陶瓷粉的烧结活性大大提高,玻璃相熔融温度较传统法降低了  $220^{\circ}\text{C}$ ,相应最佳烧结温度降为  $1250\sim 1320^{\circ}\text{C}$ ,并在此设一保温区,确保固相反应充分、离子分布均匀、晶粒得以纯化,同时使杂质在晶界富集,引起施、受主相互补偿,提高材料的电性能;降温区,以玻璃相析晶温度 ( $1165^{\circ}\text{C}$ ) 为界,先由最高烧结温度快速降温至  $1165^{\circ}\text{C}$ ,再由  $1165^{\circ}\text{C}$  慢速降温至  $950^{\circ}\text{C}$ ,快速降温是为了使高温下的非平衡载流子更多的被冻结保留,以降低室温电阻率 ( $\rho_{25^{\circ}\text{C}}$ ),慢速降温则有利于晶界重氧化及产生钡缺位,增加有效受主态密度,提高材料的电阻温度系数 ( $\alpha_T$ ) 和耐电压强度 ( $V_b$ );温度降至  $950^{\circ}\text{C}$  以后,晶粒与晶界整体结构基本上都已冻结,晶界势垒不再增加,PTC 特性骤增现象消失,可自然降温。具体实验中,我们运用正交设计对影响 PTCR 陶瓷材料电性能的最高烧结温度及保温时间、快慢降温速度等重要工艺参数进行了优化选取,得到了玻璃相熔融温区快速升温、析晶温度前后分段降温和最佳烧结温度为  $1280^{\circ}\text{C}$  的烧结新工艺。

### 2.3 陶瓷材料的结构与性能

经多次实验表明,在烧结新工艺条件下所获  $\text{BaTiO}_3$  基 PTCR 陶瓷材料的电性能稳定,重复性好,相应电性能参数达到:室温电阻率 ( $\rho_{25^{\circ}\text{C}}$ )  $\sim 20\Omega\cdot\text{cm}$ ,电阻-温度系数 ( $\alpha_{30}$ )  $\sim 19\%\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ ,耐电压强度 ( $V_b$ )  $> 160\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$ ,升阻比 ( $\Omega_{\text{max}}/\Omega_{\text{min}}$ )  $> 10^5$ 。较高的电性能与其特有的显微结构有关,陶瓷自然烧界面(图 3A)的晶粒生长良好,大小均匀,晶界清晰、致密;而其断面形貌(图 3B)呈特殊的多孔、链串式结构。这种奇特结构呈现的导电及耐压机理可能与多孔 PTCR 陶瓷材料的相似,详细原因还需深入研究。

施主  $\text{Y}^{3+}$  掺杂  $\text{BaTiO}_3$  基 PTCR 材料的半导化反应式为:



这类材料半导性与晶粒体内的载流子(弱束缚电子)浓度有关,浓度越高则电阻率越低。当 K、Na、Fe、Zn、Cu 等低价杂质离子取代主晶相中的钡或钛

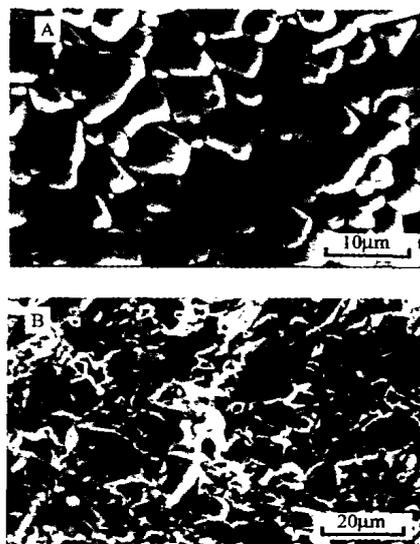


图3 PTCR 陶瓷材料的 SEM 微观形貌

Fig. 3 SEM micrographs of the PTCR ceramics

A: The natural sintered surface  
B: The fracture surface

时,为了保持晶体的电中性就必然会出现空穴,这些空穴与部分或全部弱束缚电子结合,将会导致电阻上升甚至失去半导化,因而原料中低价杂质离子浓度较高时,很难获得低电阻 PTCR 陶瓷材料。X 射线荧光光谱分析表明,实验所获陶瓷粉中上述低价杂质含量极低 ( $1.96 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),自然对半导化的影响较弱,这是最终形成低电阻 PTCR 陶瓷材料的一个重要原因。因此要获得低电阻高性能 PTCR 材料,除调节配方中施主 ( $\text{Y}^{3+}$ )、受主 ( $\text{Mn}^{2+}$ ) 浓度外,还应严格控制基本原料中的杂质含量<sup>[14]</sup>。

## 3 结 论

采用 Sol-Gel 法可成功制备出纯度高,平均粒径约  $35\text{nm}$ ,分布窄,团聚轻,外貌呈近球形的 PTCR 纳米陶瓷粉,并在依据素坯的热分析数据改进的传统烧结工艺下,获得了电性能参数达到:室温电阻率 ( $\rho_{25^{\circ}\text{C}}$ )  $\sim 20\Omega\cdot\text{cm}$ ,电阻-温度系数 ( $\alpha_{30}$ )  $\sim 19\%\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ ,耐电压强度 ( $V_b$ )  $> 160\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$ ,升阻比 ( $\Omega_{\text{max}}/\Omega_{\text{min}}$ )  $> 10^5$  的 PTCR 陶瓷材料。该技术已通过中试,目前正在陕西安康扩大为工业规模生产。

## 参 考 文 献

[1] Derouin T. A., Lakeman C. D. E., Wu X. H. et al J.

- Mater. Res.*, **1997**, **12**(5), 1391.
- [2] Kimura I., Taguchi Y., Tanaka M. *J. Mater. Sci.*, **1999**, **34**, 1471.
- [3] LUAN Wei-Ling(栾伟玲), GAO Lian(高 廉), GUO Jing-Kun(郭景坤) *Wuji Cailiao Xuebao* (*Chin. J. Inorg. Mater.*), **1997**, **12**(6), 835.
- [4] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴) *Inorganic Synthesis and Preparation Chemistry* (无机合成与制备化学), Beijing: Higher Education Press, **2001**, p43.
- [5] WU Shu-Rong(吴淑荣), XU Li-Li(许丽丽), CHANG Zhu-Guo(畅柱国) et al *Dianzi Yuanjian Yu Cailiao* (*Chin. Electron. Compon. & Mater.*), **1997**, **16**(2)17.
- [6] WANG Xiao-Hui(王晓慧), WANG Xin(汪 信) *Gongneng Cailiao* (*Chin. J. Functional Mater.*), **1996**, **27**(3), 261.
- [7] LI Dong-Sheng(李东升), WU Shu-Rong(吴淑荣), XIONG Wei-Miao(熊为淼) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (*Chin. J. Inorg. Chem.*), **2000**, **16**(3), 519.
- [8] Viswanath R. N., Ramasamy S., Shanmugam K., Ramamoorthy R. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1995**, **14**, 841.
- [9] XIA Chang-Tai(夏长泰), SHI Er-Wei(施尔畏), ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), GUO Jing-Kun(郭景坤) *Kexue Tongbao* (*Chin. Sci. Bull.*), **1996**, **41**(21), 1996.
- [10] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美) *Nanomaterials and Nanostructure* (纳米材料与纳米结构), Beijing: Science Press, **2001**, p302.
- [11] WU Shu-Rong(吴淑荣) *Huaxue Tongbao* (*Chemistry*), **1996**, **10**, 21.
- [12] SHEN Ji-Yao(沈继耀) *Dianzi Yuanjian Yu Cailiao* (*Chin. Electron. Compon. & Mater.*), **1985**, **14**(3), 28.
- [13] LI Dong-Sheng(李东升), YUE Ke-Fen(岳可芬), WU Shu-Rong(吴淑荣) et al *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong* (*Chemistry Research and Application*), **2000**, **12**(5), 517.
- [14] LI Shi-Pu(李世普) *Special Ceramic Technology* (特种陶瓷工艺学), Wuhan: Wuhan Industrial University Press, **1990**, p236.

## Preparation of PTCR Nanosized Ceramic Powder and Its Sintering Materials

LI Dong-Sheng<sup>\*、1、2</sup> CHANG Zhu-Guo<sup>1</sup> WU Shu-Rong<sup>1</sup> XIONG Wei-Miao<sup>1</sup> WANG Yao-Yu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry / Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

(<sup>2</sup> Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering / Department of Chemistry & Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000)

The PTCR (positive temperature coefficient of resistance) nanosized ceramic powder was prepared by Sol-Gel process and characterized by XRD, DSC, SEM and BET techniques. The results showed that the nanopowder has an average crystallite size of 35nm with sphere-shaped, whose specific surface area is  $27.80\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and the crystal structure is abnormal cubical perovskite phase at room temperature. In addition, the nanopowder was pressed into pellets and then sintered according to improved technique which was built based on the data of thermal analysis of the PTCR green-compact to yield PTCR ceramic materials with peculiar microstructure and higher properties, which has a resistivity at room temperature of  $\sim 20\Omega \cdot \text{cm}$ , a temperature coefficient of resistivity of  $\sim 19\% \cdot \text{C}^{-1}$ , a withstand voltage intensity of  $> 160\text{V} \cdot \text{mm}^{-1}$  and a resistivity jump of  $> 10^5$ .

**Keywords:** PTCR nanopowder Sol-Gel method ceramic powder sintering process  
ceramic material