

柠檬酸盐溶液-液相包裹法制备超细 PTCR 粉末的研究

薛军民 李承恩 赵梅瑜 倪焕尧 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘要 通过复合柠檬酸盐溶液喷雾干燥法制备掺杂 BaTiO_3 粉末, 再经液相包裹法添加烧结助剂和受主杂质, 制得了超细、化学均匀性好、烧结活性大的 PTCR 粉末。掺杂 BaTiO_3 粉末的实际粒径范围为 20~50nm, 烧结助剂和受主杂质可通过液相包裹技术均匀地包裹在掺杂 BaTiO_3 超细粉末颗粒表面, 用这种粉末烧结制得的 PTCR 样品, 具有良好的 PTCR 效应 (开阻比 $R_{\max}/R_{\min}=10^6$, 开阻温区 $\Delta T=110^\circ\text{C}$, 阻温系数 $T_{30}=26\times 10^{-2}/^\circ\text{C}$)。

关键词 正温度系数陶瓷粉末, 柠檬酸盐, 液相包裹, 化学均匀性

1 引言

随着科学技术的发展, 对电子陶瓷的质量和性能提出越来越高的要求, 如高纯度、高密度、高均匀性、化学组成的高精确性等。对于 PTCR 陶瓷更要求其有高的电阻温度系数 (T_{30}) 和高开阻比等特点, 这就对 PTCR 粉末化学组成的精确性、化学均匀性、烧结活性等提出了更高的要求。由于 PTCR 陶瓷组分较多, 并且为了获得好的 PTCR 效应, 要求部分组成 (烧结助剂和受主杂质) 分布于晶界^[1], 这就使得制备 PTCR 粉末具有一定的特殊性。传统的 PTCR 粉末制备工艺为两步法: 首先通过固相反应合成掺杂 BaTiO_3 粉末, 其次再通过二次球磨添加烧结助剂和受主杂质。这种方法可将烧结助剂和受主杂质基本控制于晶界, 但这一方法需要二步球磨过程, 并且由于固相合成掺杂 BaTiO_3 粉末的温度较高 (约 1150°C), 生成的粉末颗粒较粗且硬, 不易磨碎, 使得烧结助剂和受主杂质很难添加均匀, 因此利用传统工艺不易获得满意的 PTCR 粉末。

溶液化学制备方法^[2]是制备电子陶瓷粉末的一种新方法, 但对于 PTCR 粉末的制备也不是完全能适用的, 一方面由于 PTCR 组分较多, 较难找到一种合适的溶剂来制备多组分的稳定溶液; 另一方面, 由于溶液法制得的粉末, 其各组成的化学均匀性均保持在离子或原子尺度上。这样对于 PTCR 陶瓷来说, 其烧结助剂和受主杂质就很容易进入陶瓷的晶格, 从而大大削弱 PTCR 效应。我们曾用一步柠檬酸盐喷雾干燥法制备 PTCR 粉末, 制得的样品几乎没有半导化, 更谈不上 PTCR 效应了。

1995年4月25日收到。

通讯联系人: 薛军民, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050

鉴于 PTCR粉末制备的特殊性,我们拟定了两步化学法制备 PTCR粉末的工艺: (1) 通过柠檬酸盐喷雾干燥法在较低温度下 (600°C) 合成掺杂 BaTiO_3 超细粉末; (2) 利用液相包裹技术^[3]将烧结助剂和受主杂质包裹在超细掺杂 BaTiO_3 粉末颗粒表面,以此获得高化学均匀性,并在烧结过程中能使烧结助剂和受主杂质控制在晶界的 PTCR粉末

2 实验过程

本工作选择掺杂 BaTiO_3 的组分为 $(\text{Ba}^{1-x-y-z}\text{Ca}^x\text{Sr}^y\text{Y}_z)\text{TiO}_3$, 烧结助剂为 Al_2O_3 和 SiO_2 , 受主杂质为 MnO

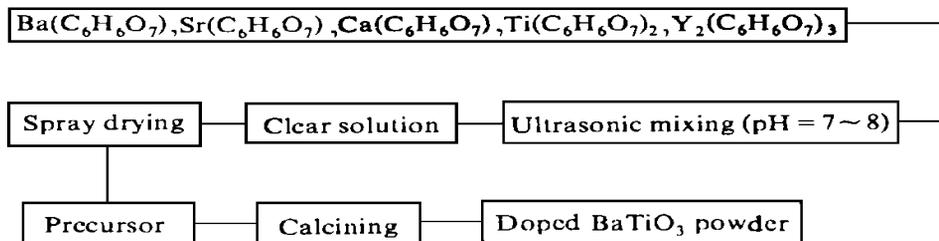


图 1 掺杂 BaTiO_3 超细粉末的制备流程图

Fig. 1 Flow chart showing the preparation of doped BaTiO_3 powder

图 1 表示了用柠檬酸盐溶液喷雾干燥法制备掺杂 BaTiO_3 超细粉末的工艺过程。所用五种溶液分别由化学纯 BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , Y_2O_3 , $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_4$ 和柠檬酸制得,具体的配制方法见文献[4]将这五种溶液按比例混合后,滴加氨水调节 pH 值至 7~8,并在超声混合条件下,可获得上述五组分的透明溶液。溶液经喷雾干燥后,得到无定形的前驱体,前驱体分别经 450°C , 2h; 500°C , 2h 和 600°C , 2h 的热处理。

用失重和差热分析研究前驱体的分解过程,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 通过 X 射线衍射定相分析考察掺杂 BaTiO_3 粉末的结晶化过程; 并且用扫描电镜和透射电镜成像技术分别观察掺杂 BaTiO_3 粉末的团聚情况和粉末的实际颗粒直径; 用离心沉降法测定团聚体的粒径分布。

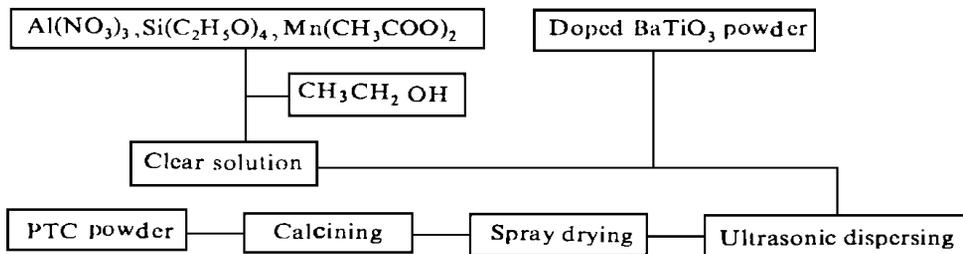


图 2 添加烧结助剂和受主杂质工艺流程图

Fig. 2 Flow chart showing the incorporation procedure of sintering aids and acceptor

图 2 表示了用液相包裹法添加烧结助剂和受主杂质的工艺流程图。将三种溶液按比例混合后,滴加乙醇至油状物完全溶解,再加一定量的蒸馏水至一定体积,将掺杂 BaTiO_3 超细粉末加入到上述三组分溶液中,通过搅拌和超声分散制得稳定的悬浮液,悬浮液经喷雾干燥后,

可获得包裹了三种组分的粉末,再经 600°C, 1h 处理去除剩余的有机物。利用 ICP 等离子光谱技术分析 Al₂O₃, SiO₂ 和 MnO 的化学均匀性^[5]。

以上方法制得的 PTCR 粉末,加入 8% (以质量计) 的粘结剂,压制成直径为 17mm, 厚度为 3mm 的素坯;素坯经烧结后,得到直径为 13.6mm, 厚度为 2.5mm 的试样;用扫描电镜成像技术分别观察试样的自然表面和晶界中 SiO₂ 的分布情况;以 IEC 标准测定试样的相关电性能。

3 结果和讨论

柠檬酸是一种有用的络合剂,它能在碱性条件下和许多种金属离子络合,如 Ba²⁺, Ca²⁺, Zr⁴⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺ 等,所以柠檬酸可以用来制备多组分溶液,本工作就是利用柠檬酸通过氨水和 Ba²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺ 的络合作用制备五组分的稳定溶液,主要的络合反应式如下:

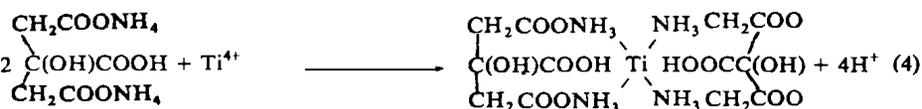
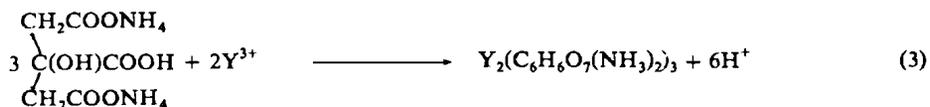
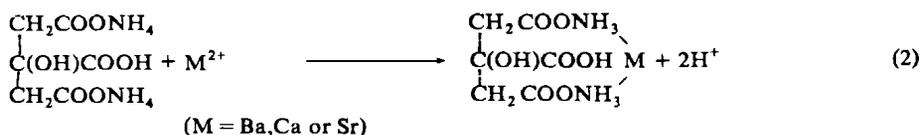
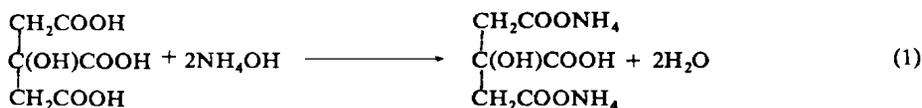


图 3 为五组分溶液经喷雾干燥后制得的前驱体的差热 (DTA) 和失重 (TGA) 曲线,在 TGA

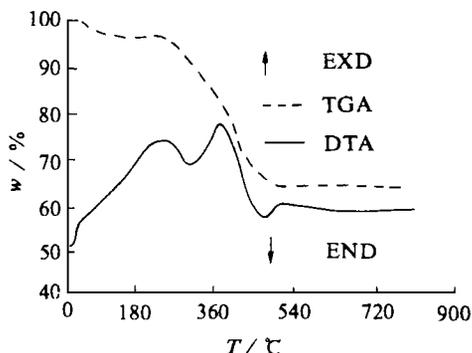


图 3 柠檬酸盐前驱体的差热和失重曲线

Fig. 3 Differential and thermogravimetric analysis of citrate precursor

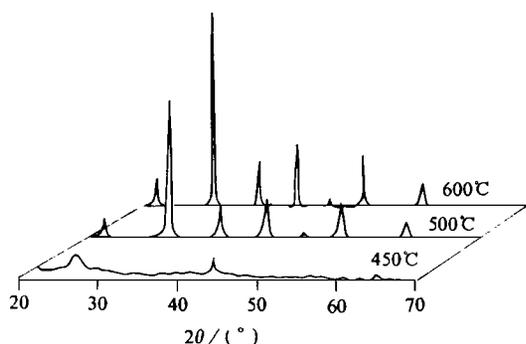


图 4 前驱体在不同处理温度下的 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns for the precursor calcined at different temperatures

曲线上,可以发现前驱体的最后失重在 500°C ,并且在DTA曲线上相应地有一吸热峰,这表明在这个温度下,前驱体的水份和有机物已全部排除,并且掺杂 BaTiO_3 粉末的合成已经开始



(a)

(b)

图 5 掺杂 BaTiO_3 粉末的电镜照片

Fig. 5 Electron micrographs of doped BaTiO_3 powder

图 4显示了前驱体经不同温度处理的 X 射线衍射图谱,结果表明:从 450°C 至 500°C 温度区间内,无定形的前驱体渐渐转化为结晶相;但在 500°C 时,衍射峰较低,这表明这时结晶相的晶粒还未发育完全;在 600°C 时,衍射峰很尖锐,表明在这个温度下,掺杂 BaTiO_3 已结晶完全。上述 X 射线衍射结果和前面热分析结果是基本上一致的

图 5为前驱体在 600°C , 2h 处理条件下所得掺杂 BaTiO_3 粉末的电镜照片。从图 5a可观察粉末的团聚情况和形貌,掺杂 BaTiO_3 粉末是由一些球形较好的小颗粒组成的团聚体。这些团聚体是由于柠檬酸盐前驱体在脱水和排除有机物过程中, CO , CO_2 和 H_2O 的大量蒸发而形成的,又因为柠檬酸盐熔点较低(约 200°C),所以掺杂 BaTiO_3 的合成是在熔融状态下完

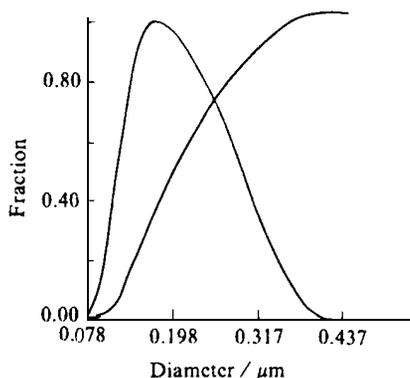


图 6 掺杂 BaTiO_3 粉末的颗粒分布曲线
Fig. 6 Curve of the particle size distribution of doped BaTiO_3 powder

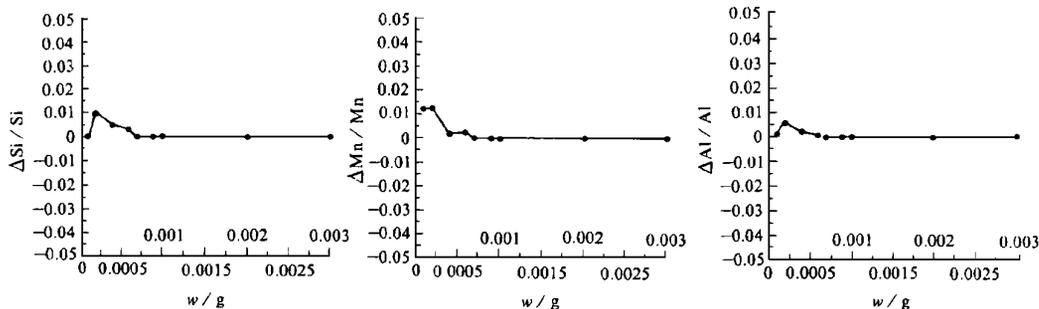


图 7 Al_2O_3 , SiO_2 和 MnO 的 ICP 化学均匀性分析结果

Fig. 7 ICP analysis results of the chemical homogeneity of Al_2O_3 , SiO_2 and MnO

成的,这就使得粉体颗粒形貌趋于球形;并且由于合成温度只有 600°C ,所以团聚极易打开,在超声分散条件下即可将上述粉末均匀地分散在溶液中,这为后步液相包裹工艺提供了有利条件。图 5b 为掺杂 BaTiO_3 粉末的透射电镜照片,从中可以看到, D_{50} 团聚体中初始颗粒直径只有 $20\sim 50\text{nm}$ 。图 6 为离心沉降法测定的掺杂 BaTiO_3 粉末的颗粒分布曲线,团聚体颗粒尺寸主要分布在 $0.078\sim 0.417\mu\text{m}$ 范围内,中位粒径 $D_{50}=0.19\mu\text{m}$ 。

利用 ICP 等离子光谱技术来考察经液相包裹技术添加的 Al_2O_3 , SiO_2 , MnO 三组分的化学均匀性。分析结果表明,这三种组分的化学均匀性都是比较理想的,从图 7 可以明显看到,在整个分析称量区间内,当试样分析称量为 0.00075g 时,三组分的原子偏差 ($\Delta\text{Si}/\text{Si}$, $\Delta\text{Mn}/\text{Mn}$, $\Delta\text{Al}/\text{Al}$) 均趋于恒定并接近于零,此时化学均匀性的表征量即为 0.00075g ,表征量越小,化学均匀性越好,而达到定值的原子比相对偏离值越接近于零,则粉末化学组成越接近于目的组成,因而图 7 给出的分析结果,可以充分说明通过液相包裹法添加的 Al_2O_3 , SiO_2 和 MnO , 无论是化学均匀性或是偏离目的组成的程度均是理想的。

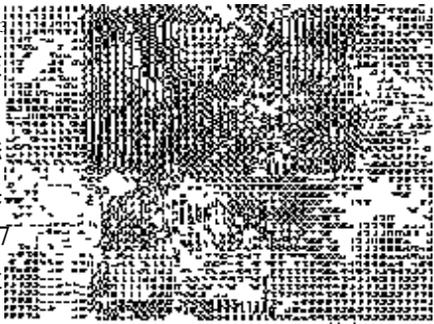
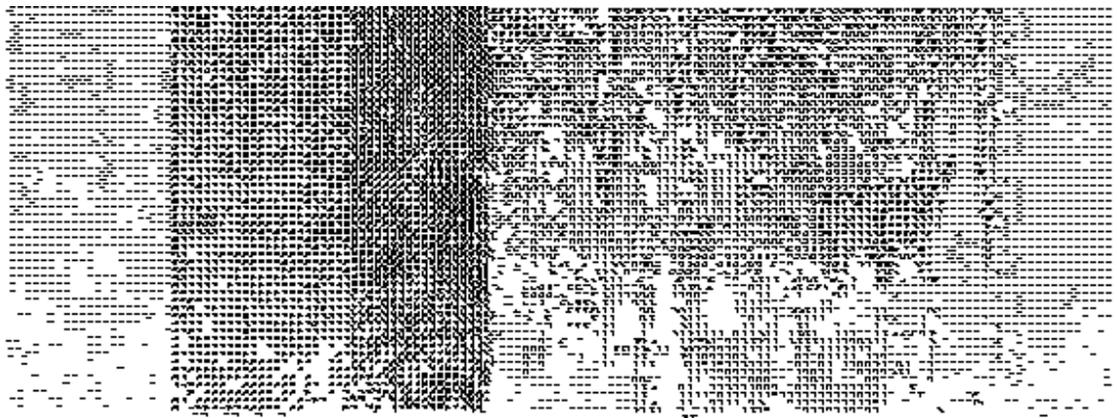


图 8 烧结试样自然表面的 SEM 照片

Fig. 8 SEM photograph of the natural surface of as-fired sample



(a)

(b)

图 9 晶界 SiO_2 分布的 SEM 照片

Fig. 9 SEM photographs of the distribution of SiO_2 in grain boundary

图 8 为烧结样品的自然表面的扫描电镜照片,从照片中可以看出,烧结样品的晶粒发育良好,而且生长较为均匀,平均晶粒尺寸在 $5\sim 10\mu\text{m}$ 之间。这一方面反映了上述工艺制得的 PTCR 粉末具有良好的烧结性能;另一方面也说明了通过液相包裹法添加的烧结助剂 (Al_2O_3 和 SiO_2) 真正起到了烧结助剂的作用,有效地抑制了晶粒的异常生长。图 9 显示了 SiO_2 在晶界中的分布情况。对照图 9a 和图 9b 可以明显看出, SiO_2 基本上分布在陶瓷晶界中,晶粒中基本上没有。这也证实了通过液相包裹法添加烧结助熔剂,可以将它很好地控制在晶界中。

图 10 为烧结试样的 $R-T$ 曲线图。其中开阻比为 10^6 , 开阻温区 (ΔT) 为 110°C , 阻温系数 (T_{30}) 为 $28 \times 10^{-2}/^{\circ}\text{C}$, 阻温系数根据下式计算:

$$T_{30} = \ln(R_{T_c+30} / R_{T_c}) / 30$$

上述电性能指标均优于传统工艺制备的同种配方的样品, 并且作为冰箱起动器元件, 其回复时间为 70s

4 结 语

柠檬酸盐溶液喷雾干燥法是一种新的陶瓷粉末制备方法, 用这一方法可以制得超细、颗粒近球形的 PTCR陶瓷微粉; 液相包裹法是添加微量组分的新方法, 特别适合于添加应控制于晶界的组分。用柠檬酸盐溶液-液相包裹法可以获得超细、化学均匀性好的 PTCR粉末, 这一新的制备 PTCR微粉的工艺尚需进一步完善与优化。

参 考 文 献

- 1 祝炳和, 敖海宽, 姚 尧. 电子陶瓷中的晶界. 上海硅酸盐, 1990, 1: 1
- 2 Johnson W. New technique for powder preparation. Am Ceram Soc Bull, 1981; 60 (2): 221
- 3 李承恩, 倪焕尧, 赵梅榆等. 液相包裹法制备 $PbNi_{1-x}O_6$ 微粉的研究. 无机材料学报, 1993; 8 (2): 189
- 4 李承恩, 倪焕尧, 赵梅榆等. 柠檬酸盐酒精脱水法制备 PLZT透明陶瓷. 硅酸盐学报, 1982; 10 (2): 9
- 5 陈其兰, 向凌霄, 倪焕尧等. ICP-AES剖析陶瓷粉体化学组成均匀性. 无机材料学报, 1994; 9 (2): 253

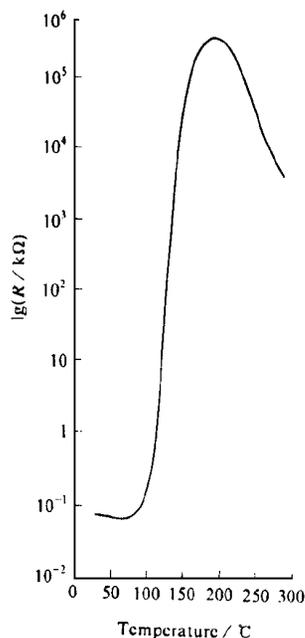


图 10 烧结样品的 $R-T$ 曲线图
Fig. 10 $R-T$ curve of as-fired sample

STUDIES ON PREPARATION OF ULTRAFINE PTCR POWDER BY CITRATE SOLUTION-LIQUID PHASE COATING PROCESS

Xue Junming Li Chengen Zhao Meiyu Ni Huanyao Yin Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT Ultrafine and homogeneous PTCR powder with good activity in sintering was prepared in two chemical processes: citrate solution process and liquid phase coating process. The physical and chemical properties of the powder were reported in detail. Particle size of the PTCR powder was about 20~50 nm. Sintering aids and acceptor can be coated uniformly on the surface of doped $BaTiO_3$ powder through the liquid phase coating process. Sintered with this powder, samples with excellent PTCR effects can be obtained.

KEY WORDS PTCR powder, citrate, liquid phase coating, homogeneity

Received April 25, 1995.

Correspondent: Xue Junming, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050.