

# 颗粒表面改性法制备 PTC 粉体的研究\*

薛军民 李承恩 赵梅瑜 朱为民 殷之文  
(中国科学院上海硅酸盐所 上海 200050)

## 摘 要

本文介绍了一种通过液相颗粒表面改性技术添加二次掺杂物来制备 PTC 粉体的新方法. 即将烧结助熔剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  以及受主杂质  $\text{MnO}$  采用溶液形式, 包裹在  $\text{BaTiO}_3$  基粉体颗粒表面进行改性, 由此可以得到二次掺杂物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{MnO}$  分布均匀的 PTC 粉体. 用这种粉体制得的 PTC 陶瓷, 其晶粒均匀性以及电性能指标都优于传统固相法制得的 PTC 陶瓷.

关键词 颗粒表面改性, PTC 粉体, 化学均匀性

## 1 引言

PTC 效应自 1950 年被发现以来, 日益受到科研工作者的重视, 目前 PTC 陶瓷材料已广泛应用于自控发热装置、彩电、冰箱等领域. PTC 效应产生的根源较为复杂, 目前尚未有定论. 较为成功地解释 PTC 效应的是海望模型<sup>[1]</sup>, 它认为 PTC 效应来源于分布在晶界中的受主杂质形成的肖特基势垒. 有实验证明<sup>[2]</sup>, 当受主杂质  $\text{Mn}^{2+}$  位于晶界时, 可显著提高 PTC 效应, 而当  $\text{Mn}^{2+}$  固溶进晶粒时, 则大大削弱 PTC 效应. 为此, 如何使受主杂质均匀地分布于晶界中是提高 PTC 效应的关键所在. 另外, 烧结助熔剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  以“第二相”<sup>[3]</sup> 存在于晶界中, 它们一方面起到将 Mn 吸附于晶界的作用, 另一方面有助于陶瓷的烧结以及晶粒的均匀生长.

鉴于烧结助熔剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和受主杂质  $\text{MnO}$  应分布于晶界的要求, 目前大多采用两步法<sup>[4]</sup> 制备 PTC 粉体, 第一步合成含施主杂质的  $\text{BaTiO}_3$  基粉体, 第二步再添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{MnO}$ . 传统的陶瓷工艺通过增加球磨介质和延长球磨时间来提高二次添加物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{MnO}$  的分布均匀性, 但会带来一系列的后遗症<sup>[5]</sup>. 作者从粉体颗粒表面改性实验<sup>[6]</sup> 得到启示, 拟定了颗粒表面改性法制备 PTC 粉体的方法: 先用固相反应法合成含施主杂质的  $\text{BaTiO}_3$  基粉体, 再将  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$  采取溶液形式包裹在基料粉体表面, 对其进行改性, 由此可得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$  分布均匀的 PTC 粉体.

## 2 实验过程

图 1 描述了颗粒表面改性法制备 PTC 粉体的工艺路线. 本工作采用电子级  $\text{BaCO}_3$  (上海化工专科学校), 分析纯  $\text{TiO}_2$  (深圳), 分析纯  $\text{SrCO}_3$  (上海试剂总厂), 分析纯  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (跃龙) 为原料. 三组份溶液配制如下: 将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  分别溶于蒸馏水中, 将  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  溶于酒精中, 把三种溶液一起倒入柠檬酸溶液中, 调 pH 值至 8 左右, 即可获得三组份无色透明溶液.

\* 1995 年 3 月 2 日收到初稿, 3 月 28 日收到修改稿

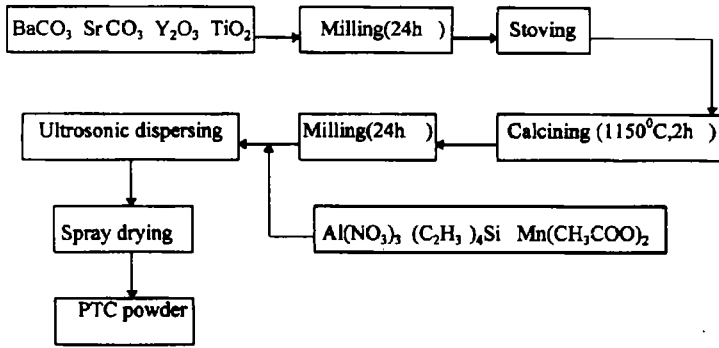


图 1 颗粒表面改性法制备 PTC 粉体工艺流程图

Fig.1 Flow chart of preparation of PTC powder by particle surface modifying method

为了进行对比实验,用固相法( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 以固态氧化物形式引入,球磨混料)制备了同样组成的 PTC 粉体.固相法和颗粒表面改性法制得的 PTC 粉体,其编号分别为 PTC(1)和 PTC(2).将 PTC(1)和 PTC(2)分别利用 ICP 等离子光谱技术分析  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$  的化学均匀性<sup>[7]</sup>;用比表面法,沉降式粒度分析仪及扫描电镜成像技术分别对两种粉体进行特性表征;最后将两种粉体分别压制直径为 16mm,厚度为 3mm 的试样,进行烧结实验,用扫描电镜成像技术观察试样的自然表面,并测试两种样品的电性能.

### 3 实验结果和讨论

#### 3.1 粉体表征

##### 3.1.1 化学均匀性分析

PTC(1)和 PTC(2)粉体的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$  化学均匀性分析结果见图 2.图 2 表明 PTC(1)和 PTC(2)两种粉体的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$  三种组份的化学均匀性还是比较理想的,但后者无论在化学均匀性方面,或是在偏离目的组成的程度等方面,均优于前者,从图 2 可以明显看到,在整个分析称量区间内,PTC(2)粉体三种组份的原子比的相对偏离均比 PTC(1)粉体小.当 PTC(2)粉体试样分析称量为 0.0005g,这三种组份的相对偏离量即达到最小值,并趋于定值;而 PTC(1)粉体当分析称量为 0.001g 时,三组份偏离才达到最小值,并趋于定值.由于表征宏观组成(即  $\Delta\text{Al}/\text{Al}$ 、 $\Delta\text{Si}/\text{Si}$ 、 $\Delta\text{Mn}/\text{Mn}$  取定值)的分析称量越小,则组份的化学均匀性越好.因而图 2 可以充分证明 PTC(2)粉体由于采用颗粒表面改性技术添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ ,所以这三种组份的化学均匀性明显优于 PTC(1)粉体.

##### 3.1.2 团聚和形貌

表 1 中  $D_{50}$  为用沉降式粒度仪测得的平均颗粒直径(含团聚体), $D_s$  为由比表面积法测得的平均颗粒直径,其计算式为:

$$D_s = 6/\rho \cdot S_w$$

其中  $\rho$  为粉体密度,  $S_w$  为比表面积.

用 BET 法测得的粉体比表面值,其中包含团聚体的内表面,因此用比表面值计算而得的平均颗粒尺寸  $D_s$ ,与用沉降法测定的平均颗粒尺寸  $D_{50}$  的比值越接近 1 者,表明该粉体的团聚度越小(即分散性越好);相反,若比值偏离 1 越大,则该粉体的团聚情况越严重(即分散性越差),从表 1 列出的结果看,PTC(2)的分散性较 PTC(1)要好,这也可以从图 3 的粉体颗粒形貌照片得到证实.

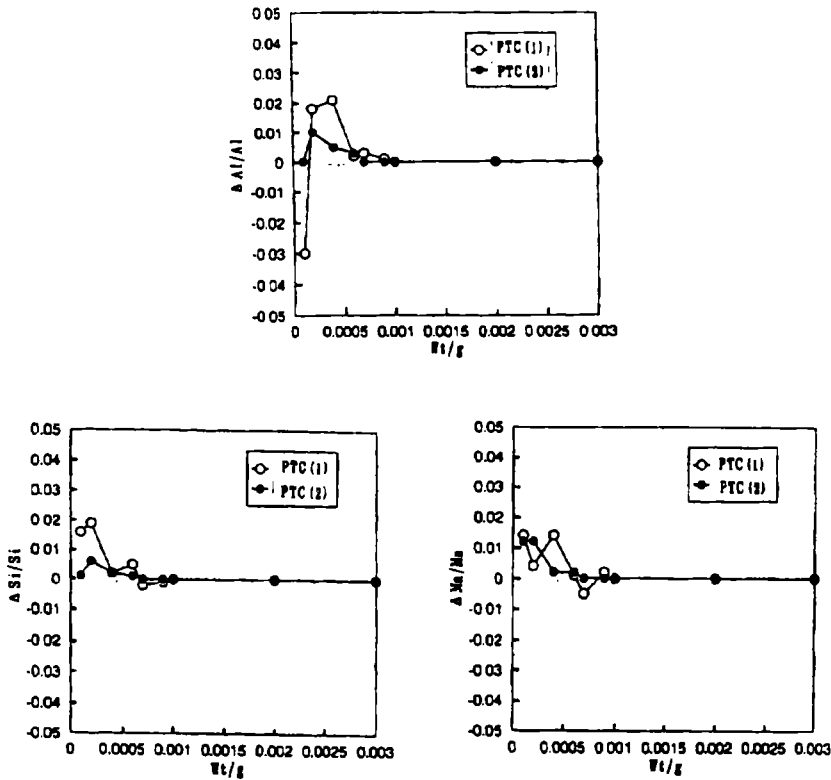


图 2 PTC(1) 和 PTC(2) 粉体化学均匀性的分析结果

Fig.2 Analytical results on the chemical homogeneity of PTC(1) and PTC(2) powders

表 1 两种粉体的尺寸和比表面分析结果

Table 1 Measured results of particle size and specific surface area of the two powders

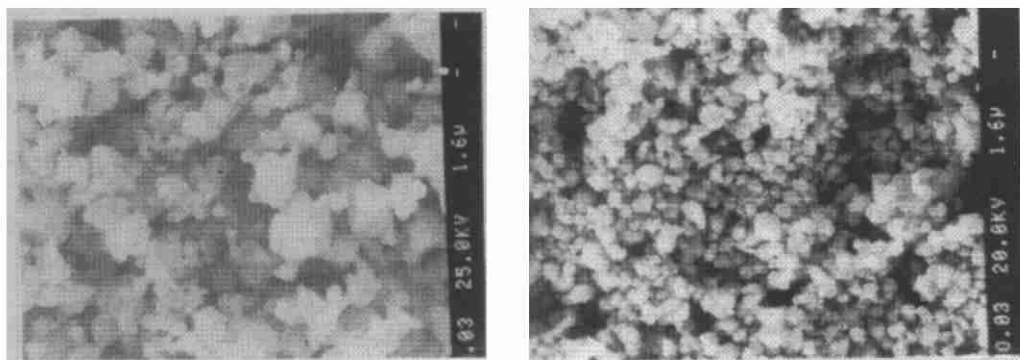
Sample	Partical size/ $\mu\text{m}$			Specific surface area/ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
	$D_{50}$	$D_s$	$D_s/D_{59}$	$S_w$
PTC(1)	0.72	0.33	0.46	3.03
PTC(2)	0.48	0.31	0.65	3.23

由于颗粒表面改性法采用了喷雾干燥工艺,一方面由于喷雾干燥是先将料浆喷成小雾滴,再在一瞬间使之脱水,所以避免了传统工艺法因料浆在烘干过程中,水分缓慢蒸发而引起的粉体团聚及组份不均匀;另一方面,喷雾干燥在收尘过程中对粉体颗粒度有一定的选择作用,避免了过大或过小颗粒的混入.因此,从图3的粉体颗粒形貌照片上可以看到,PTC(2)粉体的颗粒尺寸较均匀,且分散性较好.

表 2 两种试样的电性能

Table 2 Electric properties of the two samples

Sample	Electric Properties					
	$R_{25}/\Omega$	$R_{\min}/\Omega$	$R_{\max}/\Omega$	$R_{\max}/R_{\min}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\alpha_{30}/\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
PTC(1)	120	100	$8.00 \times 10^6$	$\sim 10^5$	148	23.1
PTC(2)	85	57	$1.08 \times 10^8$	$\sim 10^6$	120	25.6



PTC(1)

PTC(2)

图 3 PTC(1) 和 PTC(2) 粉体的扫描电镜照片

Fig.3 SEM microphotographs of PTC(1) and PTC(2) powders ( $\times 6000$ )

### 3.2 电性能测试

由 PTC(1) 和 PTC(2) 粉体制得的二种试样的电性能测试结果分别列于表 2 和图 4 中。

试样烧结后尺寸：直径为 13.6mm，厚度为 2.5mm。表中  $R_{25}$  为试样在室温  $25^{\circ}\text{C}$  时的电阻值， $R_{\min}$ 、 $R_{\max}$  分别为试样在升温过程中的最小、最大电阻值， $\Delta T$  为  $R_{\min}$  至  $R_{\max}$  的温度区间， $\alpha_{30}$  为电阻温度系数，其计算式如下：

$$\alpha_{30} = \ln(R_{(T_r + 30)}/R_{T_r})/30$$

从表 2 的电性能测试值和图 4 的  $R-T$  曲线均可看出，PTC(2) 试样的室温电阻低于 PTC(1) 试样， $R_{\min}$  至  $R_{\max}$  的温度区间更窄， $\alpha_{30}$  及突跳幅度明显大于 PTC(1) 样品。图 5 为两种试样的自然表面形貌照片，从中可以看出，PTC(2) 试样较 PTC(1) 试样其晶粒发育良好，晶粒生长更均匀。

由此可以看出，采用颗粒表面改性法以后， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$  的更均匀分布，(这可以从上述化学均匀性分析结果得到证实)，既改善了陶瓷显微结构的均匀性，又提高了 PTC 效应。

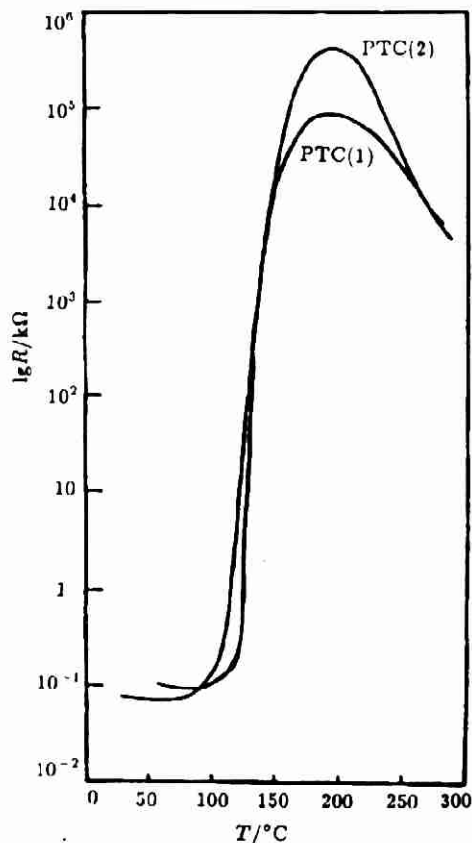
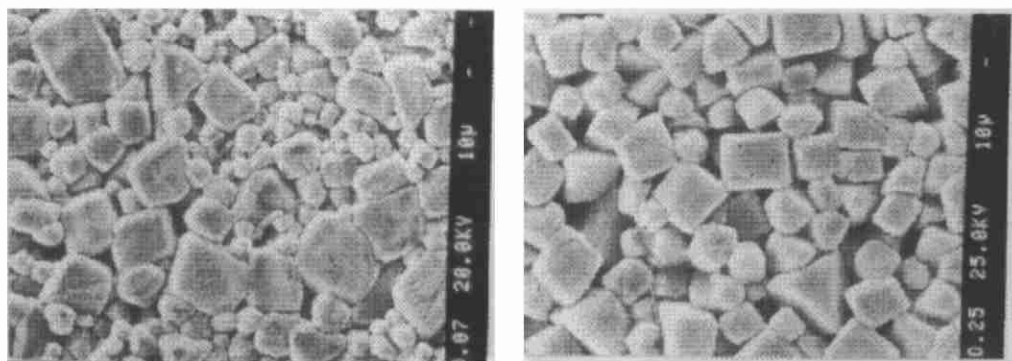


图 4 PTC(1) 和 PTC(2) 试样的  $R-T$  曲线  
Fig.4  $R-T$  curve of PTC(1) and PTC(2) samples



PTC(1)

PTC(2)

图 5 PTC(1) 和 PTC(2) 烧结试样的自然表面扫描电镜照片 ( $\times 1000$ )

Fig.5 SEM microphotographs of natural-surface of PTC(1) and PTC(2) samples

#### 4 结语

1. 利用颗粒表面改性法添加二次掺杂物是制备 PTC 粉体的一种新方法,它具有简便、设备简单等特点,适合于 PTC 粉体的大规模生产。
2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$  的分布均匀性无论对于 PTC 陶瓷的电性能,还是其晶粒生长的均匀性都是至关重要的。
3. 利用颗粒表面改性法可获得高性能的 PTC 陶瓷,突跳幅度为  $10^6$ ,  $\alpha_{30}$  为  $25.6\%/^\circ\text{C}$ 。
4. 这一方法有待于进一步完善和优化,以及扩大其制备对象和制备量。

致谢 本工作得到姚 尧、金行运、陈其兰、倪焕亮等同志的大力帮助,特此致谢。

#### 参 考 文 献

- 1 Heywang, W. *Solid State Electron.*, 1961, **3**: 51.
- 2 周东祥等. PTC 材料及应用, 武汉: 华中理工大学出版社, 1989.
- 3 祝炳和等. 上海硅酸盐, 1990, (1): 1.
- 4 赵梅瑜, 私人交流.
- 5 Ravi. V, Kutty. T. R. *J. A. Cera. S.*, 1992, **75** (1): 203.
- 6 李承恩等. 无机材料学报, 1993, **8** (2): 189.
- 7 陈其兰等, 无机材料学报, 1994, **9** (2): 253.

### Study on Preparation of PTC Powder by Particle-Surface Modifying Method

Xue Junming Li Chengen Zhao Meiyu Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

#### Abstract

A novel method of the uniform incorporation of sintering aids ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ ) and acceptor additives ( $\text{MnO}$ ) was developed for preparing PTC powder. The process involved dispersing the pre-fired powder of  $n\text{-BaTiO}_3$  in aqueous solutions containing  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  and  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , spray drying and calcining. The uniformity of grain and electric properties of the ceramics made from this PTC powder were better than that of from traditional PTC powder.

**Key words** particle surface modifying, PTC powder, homogeneity