



非晶态羧酸盐法合成 NTC 热敏陶瓷用 $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 纳米粉体的研究

王卫民* 高峰 赵鸣 刘向春 田长生
(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

关键词: 溶胶凝胶; 纳米; MnCoNiO 氧化物; 油酸; NTC 热敏电阻

中图分类号: O614; TM283

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0515-04

Synthesis of Nano-crystalline $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ Powders for NTC Thermistor by Non-crystalloid Precursor Method

WANG Wei-Min* GAO Feng ZHAO Ming LIU Xiang-Chun TIAN Chang-Sheng
(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract: Nano-crystalline $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ powders were synthesized via non-crystalloid precursor method. The results on the precursor by XRD and IR techniques show that the stable non-crystalloid precursor could be formed by adding oleic acid and adjusting the pH values. The dried precursor exhibited auto-catalytic combustion behavior. After being calcined at 800 °C, the $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ powders with spinel structure were obtained. It has been demonstrated that the synthesized powder is well dispersed and with higher sintering activity. The Model of non-crystalloid precursor has been suggested. The reaction mechanism has also been proposed.

Key words: sol-gel; nanometer; MnCoNiO ; oleic acid; NTC thermistor

0 引言

具有尖晶石结构的 NiCoMnO 氧化物粉体是用来制备 NTC 热敏电阻陶瓷的重要材料,粉体的性能对陶瓷的制备有着很大的影响。有关 MnCoNiO 氧化物粉体的合成方法很多,如:传统的固相法、共沉淀法^[1]、溶胶凝胶法等^[2]。溶胶凝胶法合成的粉体因具有高的烧结活性和准确的化学配比而受到了高度的重视。稳定前驱体的形成是溶胶凝胶合成法中的关键,同时也是合成过程中的技术难点。本工作以金属硝酸盐为原料,采用长链有机羧酸作为稳定剂,可以在简单的技术条件下得到稳定的非晶态羧酸盐前驱体。将前驱体在空气中点燃后,在合适的温度下煅烧

可以得到具有单一尖晶石结构的 NiCoMnO 氧化物纳米粉体。

1 实验部分

将具有 $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 组成的 0.1 mol 的粉体作为合成目标物,分析纯试剂 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、油酸、氨水(以上试剂均产自于西安化学试剂厂)作为原料。按照化学配比称量 29.08 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5.82 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 64.42 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%)。将上述硝酸盐加入到 200 mL 烧杯中,加入 50 mL 去离子水,在 50 °C 水浴加热至全部溶解。在上述烧杯中加入油酸,金属离子的总量与油酸的物质的量之比控制在 1:(0.5~1.2)。加

收稿日期:2005-08-10。收修改稿日期:2005-12-02。

航空基金(No.02G53044)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wwm0811@sina.com.cn

第一作者:王卫民,男,39岁,安阳师范学院副教授;研究方向:无机功能材料。

入氨水调节溶液酸度,使溶液的 $\text{pH}=2\sim 8$ 。在不断搅拌的状态下于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴加热。溶剂蒸发、粘度增大到一定程度,体系呈均匀湿凝胶状。湿凝胶在 $130\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱内加热 48 h 后得到棕红色疏松粉末。所得到的前驱体粉末标识为 $\text{gel-}a\text{-}b$ (其中 a 为油酸的物质的量与金属离子总的物质的量比值; b 为溶液的 pH 值)。对所得前驱体粉末做红外分析(E-QUINOX55, 波长范围 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)、XRD 分析(X'Pert HighScore, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418\text{ nm}$ 管压/管流: $40\text{ kV}/35\text{ mA}$, 扫描范围 $(2\theta)0^{\circ}\sim 80^{\circ}$)、TG-DSC 分析(NETZSCH STA 449C, 样品重约 10 mg , 升温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气气氛)。前驱体粉末在点燃的情况下可以激烈地燃烧生成黑色粉末(标识为 as-burnt)。将燃烧后的粉末在 $300\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分别煅烧处理,得到黑色的粉体(标识为 as-calcined- t , t 为不同的煅烧温度)。煅烧后的粉体做 XRD 分析和 TEM 分析(HITACHI H-800, 管压: 150 kV , 放大 8 万倍观察)。用得到的具有单一尖晶石结构 $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 粉体,按照传统陶瓷工艺制备出 NTC 热敏陶瓷样品。使用数字多用电表(HONDA DT9208)测量不同温度下的电阻并计算出材料系数 B 。

2 结果和讨论

2.1 非晶态羧酸盐的形成

图 1 中, $\text{gel-}0.5\text{-}6$, $\text{gel-}1\text{-}6$, $\text{gel-}1.2\text{-}6$ 反映出了在保持酸度不变的情况下,油酸加入量对所得前驱体状态的影响。可以看出,上述前驱体中均以非晶态的组成为主。加入油酸的量不足时,前驱体 $\text{gel-}0.5\text{-}6$ 中除了存在非晶态成分,还可以观察到前驱体含有不确定结晶水的金属硝酸盐。当加入油酸的量超过总的金属离子的量时,所得到的前驱体 $\text{gel-}1.2\text{-}6$ 中

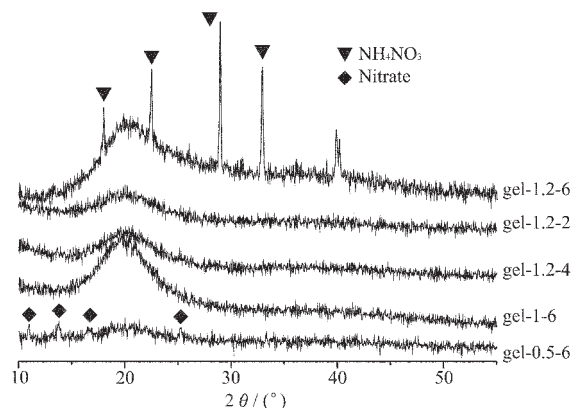


图 1 在不同实验条件下 $\text{gel-}a\text{-}b$ 的 XRD

Fig.1 XRD patterns of gels obtained at various conditions

除了非晶态组成外,同样也观察到了晶体衍射峰,该晶态物质为硝酸铵。 $\text{gel-}1.2\text{-}2$, $\text{gel-}1.2\text{-}4$, $\text{gel-}1.2\text{-}6$ 3 种前驱体的 XRD 反映了在油酸与金属离子总量保持比例不变的前提下溶液的酸度的变化对前驱体组成的影响。在不同的酸度条件下,前驱体中的金属离子均以非晶态的形式存在,只是当溶液 pH 增大,加入的铵离子增多到一定程度时,部分硝酸铵以晶态析出。

实验过程中还可以观察到:溶液的 pH 值越大越有利于金属离子从水溶液层向油酸层的相转移过程,当溶液的 pH 大于 8 时,溶液中形成了镍氨络合物,这对非晶态前驱体中金属离子的均匀性是有不利影响的。

综上所述,为保证前驱体中金属离子全部处于均匀非晶态,体系中油酸与金属离子的总量的比值应该不小于 1 ;溶液 pH 值保持在 $5\sim 7$ 之间。

从图 2 可知,前驱体 $\text{gel-}a\text{-}b$ 中组分的主要化学成分为油酸盐。结合图 1 的分析,前驱体中油酸盐是以非晶态存在。在油酸含量不低于一定量的条件下,所有金属离子以非晶态存在。因此,我们给出如下非晶态前驱体的结构模型。如图 3 所示。若干个油酸分子的烷基向外、羧基向内,依靠与金属离子的引力排列出内部为微囊状腔体、外部形状为球状粒子的非晶态结构。腔体内包括金属离子、保持电荷平衡所需要的 NO_3^- 以及 NH_4^+ 。腔体壁为油酸,腔体内的所有离子以非晶态存在。当油酸的量不足以形成有效大小的腔体结构时,部分金属离子与硝酸根将会在腔体外存在晶态形式。当 $\text{gel-}1.2\text{-}6$ 体系中包含过量油酸以及大量 NH_4^+ 时,腔体内过量的硝酸铵将会在腔体之间结晶析出。该模型的建立较为贴切地解释了上述实验现象,我们将该模型称之为“非晶态腔体模

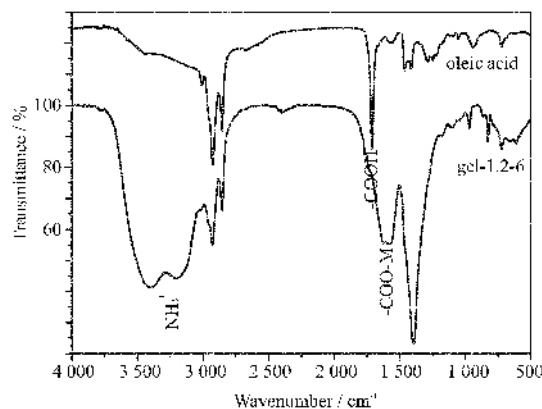


图 2 油酸和 $\text{gel-}1.2\text{-}6$ 的红外图谱

Fig.2 IR spectra of oleic acid and $\text{gel-}1.2\text{-}6$

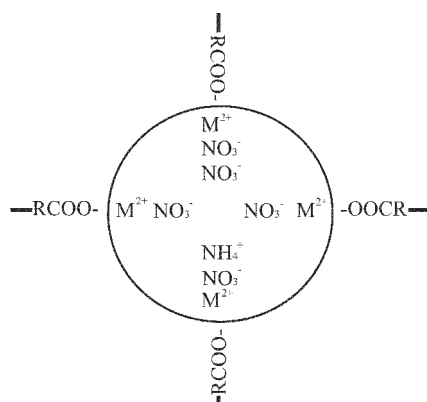


图3 非晶态前驱体结构模型

Fig.3 Structure model of non-crystalloid Precursors

型”。若干个“非晶态腔体”组成更大的粒子,每个粒子具有相同的化学组成。

2.2 从前驱体到产物的反应机理

2.2.1 前驱体的热分解

从图4可知,前驱体的热分解过程可以分为2步。第1步:162℃附近存在一个放热反应,其中包括硝酸铵热分解以及 NO_3^- 与羧基发生的氧化还原反应^[3]。第1步的反应主要发生在腔体内,腔体起到了微型反应器的作用。第2步:468℃附近的剧烈放热反应。该反应为有机物“腔体壁”在空气中的燃烧。在完成了第2步的燃烧之后(500℃以后),从图4中将观察不到任何的热效应以及重量的变化。

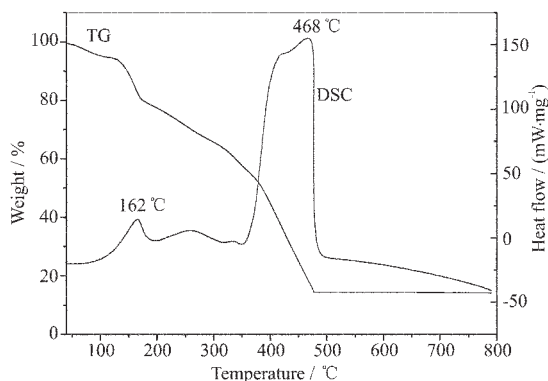


图4 非晶态前驱体的 DSC-TG 曲线

Fig.4 DSC and TG curves of non-crystalloid precursors

从图5中 as-burnt, as-calcined-300 和 as-calcined-400 的 XRD 可以看出,自蔓延燃烧后的粉体与 300℃、400℃煅烧后的粉体具有相同的 XRD,说明了前驱体在空气中的燃烧温度超过了 400℃。

2.2.2 单一尖晶石结构固溶体的形成

对图5中 XRD 进行分析,前驱体经过空气中的燃烧,已经分解掉大部分的有机物,并且已经初步形成了尖晶石固溶体,但是在粉体中包含有非晶态氧

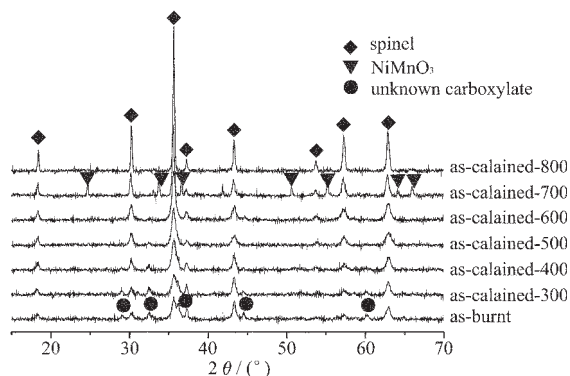


图5 在不同温度条件下煅烧产物的 XRD

Fig.5 XRD patterns of as-calcined powders at different temperatures

化物,以及少量由油酸断裂而形成的羧酸盐。前驱体经过空气燃烧并在 500℃煅烧后,尖晶石晶体结晶度增大,粉体中残留的羧酸盐含量已经降低到近乎可以忽略的水平。经过 600℃煅烧后,粉体中的杂相完全消失,形成了单一尖晶石结构的固溶体。经计算,该粉体的晶粒大小为 15 nm,晶胞参数 $a=0.835$ nm。

2.2.3 $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 粉体的形成

图5中 as-calcined-700, as-calcined-800 的 XRD 表明:在 700℃煅烧后的粉体中产生了新相 NiMnO_3 ,同时原有尖晶石结构的衍射强度并没有减弱。在 800℃煅烧后 NiMnO_3 消失,形成了新的单一结构的尖晶石固溶体,该固溶体的晶格常数 $a=0.837$ nm。在 600~700℃的煅烧过程中,保留在 as-calcined-600 中的非晶态氧化物转化为 NiMnO_3 , NiMnO_3 的出现可能与残留羧酸盐的分解有关,因为在不同阶段热分解所得到的氧化物可能具有不同的化学活性。在 700~800℃之间的煅烧,体系内出现了以下的反应过程:



也就是说 600~800℃煅烧过程是尖晶石固溶体中 NiMn_2O_4 含量增加的过程。 NiMn_2O_4 的晶格常数 $a=0.845$,大于固溶体中其它尖晶石结构的晶格常数,所以 NiMn_2O_4 固溶的结果应该导致固溶体晶格常数的增大。实验结果和以上的推测具有一致性,在 600 和 800℃煅烧所得到的单一结构的尖晶石固溶体的晶格常数 a 分别为 0.835 和 0.837 nm。随着煅烧温度的升高,粉体的晶粒也由 15 nm 增大到了 39 nm。从图4中可以看出,在 600~800℃的变化过程中没有观察到明显的热效应。从 NiO-MnO-O_2 的相图^[4]可知:在 700℃附近 NiMnO_3 和 NiMn_2O_4 形成了

低共熔点化合物,也就是说,在 700 °C 附近 NiMnO_3 可以很容易地转化为 NiMn_2O_4 。

图 6 给出了经 800 °C 煅烧所得粉体的 TEM 照片,可以看出:由非晶态羧酸盐前驱体煅烧制备的 $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 粉体具有较好的分散性。

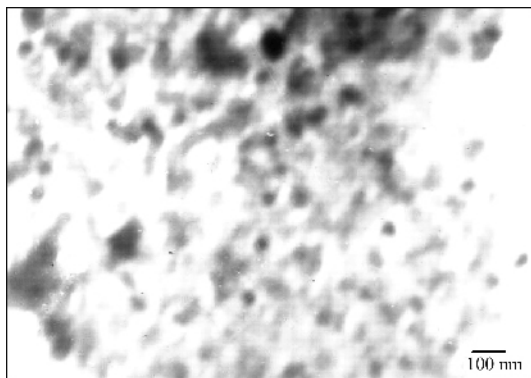


图 6 经 800 °C 煅烧得到的 $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 粉体的 TEM 照片

Fig.6 TEM photograph of $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ powder obtained at 800 °C

按照传统陶瓷制备工艺,将 800 °C 煅烧合成的粉体造粒、压片、排胶、在 1150 °C 烧结,制备成 NTC 热敏电阻,并测定其阻温关系。实验结果表明:室温电阻率 $\rho(25)=2\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$,材料系数 $B=3\,000\text{ K}$ 。用传统固相法工艺合成的粉体来制备陶瓷样品,烧结温度一般在 1250 °C。也就是说:非晶态羧酸盐法合成的 $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 粉体具有良好的烧结活性。

3 结 论

(1)以金属硝酸盐为原料、油酸为稳定剂,可以在简单的实验条件下形成稳定的非晶态前驱体。

(2)干燥的非晶态前驱体粉末在空气中一经点燃,可以激烈燃烧,燃烧后的粉末经 800 °C 煅烧后可以得到具有单一尖晶石结构的氧化物粉体。整个反应过程可以分为 3 步:第 1 步,(400 °C 以下)前驱体的分解与燃烧;第 2 步,(500~600 °C)单一尖晶石结构固溶体的形成;第 3 步,(600~800 °C)具有 $\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 组成的单一尖晶石粉体的形成。

(3)该工艺合成出的粉体晶粒大小是 39 nm,具有较好的分散性和烧结活性。

参考文献:

- [1] Duran P, Tartaj J, Rubio F, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, **2004**,**24**:3035~3042
- [2] Martin De Vidales J L, Garcia-Chain P, et al. *J. Mater. Sci.*, **1998**,**33**:1491~1496
- [3] YUE Zhen-Xing, GUO Wen-Yu, ZHOU Ji, et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2004**,**270**:216~223
- [4] ZHOU De-Chang(周得昌). *Electronic Materials*(电子材料). Harbin:Harbin Institute of Technology Press, **2000**.290~291