

NTC 陶瓷材料 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$ 中阳离子分布与导电性间的关系

张惠敏^{1,2,3} 常爱民^{*,1,2} 王 伟¹ 赵 青^{1,2,3} 彭昌文^{1,2,3} 陈爱香^{1,2} 姚金城^{1,2,3}

(¹ 中国科学院新疆理化技术研究所, 乌鲁木齐 830011)

(² 新疆电子信息材料与器件重点实验室, 乌鲁木齐 830011)

(³ 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 本文通过溶胶-凝胶法制备三元系 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$ ($X=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) NTC 热敏电阻粉体材料, 采用激光粒度分析、X 射线衍射分析、红外光谱分析、电阻测量等手段, 表征了煅烧材料的颗粒尺寸、烧结体的物相、红外吸收光谱以及陶瓷材料的电学特性。结合 XRD、IR 的分析结果, 探讨了阳离子分布与热敏电阻电性能之间的关系, 为解决热敏电阻材料高精度、高可靠性方面提供了依据。结果表明: 随着 Ni 离子的增加, 所得热敏材料的电阻率呈 U 型变化, 材料常数 B 值从 4427 减小到 2429 K, 该系列的电阻率、 $B_{25/50}$ 值调整范围较大, 是一种具有实际应用价值的 NTC 热敏电阻。

关键词: $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$; NTC 热敏电阻; 阳离子分布; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O614; TQ174.75+6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0781-06

Correlation between Cation Distribution and Electrical Property in $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$ NTC Ceramic Material

ZHANG Hui-Min^{1,2,3} CHANG Ai-Min^{*,1,2} WANG Wei¹ ZHAO Qing^{1,2,3}

PENG Chang-Wen^{1,2,3} CHEN Ai-Xiang^{1,2} YAO Jin-Cheng^{1,2,3}

(¹ Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011)

(² Xinjiang Key Laboratory of Electronic Information Materials and Devices, Urumqi 830011)

(³ Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: The ternary system NTC (negative temperature coefficient) powders of $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$ ($X=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) materials were prepared via sol-gel method. The particle size of calcined powders, phase structure, infrared absorption spectra and electrical properties were characterized by using laser particle size analyzer, XRD, IR and electrical measurements, respectively. Combined with the results of XRD and IR spectra, the relation between cation distribution and electrical properties of NTC thermistors were investigated, which provided evidence for high precision and reliability of NTC material. The results of electrical measurements indicated that the electrical resistivity display a U-shape curve with the increase of Ni content, whereas the thermal constant $B_{25/50}$ decreased remarkably from 4427 to 2429 K. This means that electrical resistivity and $B_{25/50}$ of $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$ system could be adjusted to the desired values and then considered this ternary system as advanced semi-conducting materials for NTC thermistor applications.

Key words: $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-X}\text{Ni}_X\text{O}_4$; NTC thermistor; cation distribution; sol-gel method

收稿日期: 2009-12-14。收修改稿日期: 2010-02-05。

国家自然科学基金(No.50902148), 中科院“西部之光”(No.RCPY200901)及乌鲁木齐市科技局种子基金(No.K08141001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: changam@ms.xjb.ac.cn; 会员登记号: S02P830003M。

第一作者: 张惠敏, 女, 31 岁, 博士研究生, 会员登记号: S02P830035M; 研究方向: 电子陶瓷材料制备与性能研究。

0 引言

近年来,随着电子、信息技术的发展普及,负温度系数(Negative Temperature Coefficient)热敏电阻已经引起人们的极大关注^[1-4],它具有灵敏度高、反应快,优良的测、控温等特点。以 Mn 基为主要成分的过渡金属氧化物的二元、三元体系在实际生产中的应用最为广泛。其中 CoMnNiO 的三元系 NTC 热敏陶瓷的稳定性最好,阻值、 B 值使用范围较宽 ($\rho=10^0\sim10^4\ \Omega\cdot\text{cm}$, $B=1\ 000\sim7\ 000\ \text{K}$)、使用温度范围广 ($-50\sim+300\ ^\circ\text{C}$),是用来制备 NTC 热敏电阻陶瓷的重要材料;但该类材料在进行大规模生产时存在互换性较差,精度、重复性不高等问题。

互换性差主要是由于材料组分的化学计量比偏离,多晶材料晶界、缺陷等因素影响,要从根本上解决热敏电阻互换性差的问题,必须系统研究材料的阳离子分布对陶瓷材料电学性能的影响。对于精度、重复性不高的问题,应从材料的合成方法上加以改进^[5-6],得到组分均一、活性较高、粒径细小的粉体颗粒。传统的固相法以金属氧化物为原料^[7-9],前驱体的煅烧温度较高,粉体粒度不均匀、且粉体活性低,尤其在研磨过程中很难保证材料的化学计量比准确,难保不引入杂质。其它的制备方法还包括共沉淀法^[10-13]、溶胶-凝胶法^[14-16]等,这些湿化学合成方法可在化学均匀的情况下获得细小的粉体,使热敏粉体性能、热敏电阻成品率及电学性能均有不同程度的改善。共沉淀法虽然一直在沿用,但是在粉体制备过程中易发生沉淀速度不一致而导致材料的一致性不好,易引起化学计量比偏离及沉淀不完全的现象。相反溶胶-凝胶法合成的粉体具有准确的化学配比和较高的烧结活性,可在分子级水平混合,形成稳定的前驱体,合成的产物组成均匀,粉末粒径小,可在较低烧结温度下具有较高的致密度,对于制备稳定的多元金属氧化物前驱体具有显著的优点^[17]。

本文采用溶胶-凝胶法制备高稳定性、高活性的 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) NTC 热敏电阻粉体,避免制备方法对材料的精度、重复性等方面的影响;通过对不同组分热敏陶瓷材料 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 在不同烧结温度下的电学参数、晶粒尺寸和物相结构的研究,从理论上寻求影响陶瓷材料电阻率及 B 值的根本原因,以解决 NTC 热敏电阻规模化生产所遇到的互换性差以及精度和重

复性不高的问题。

1 实验部分

图 1 为溶胶-凝胶法制备 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) 的工艺流程。实验中所用试剂均为分析纯:乙酸钴 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、乙酸锰 $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、乙酸镍 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、柠檬酸 $[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3\cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、乙二醇 $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 以及去离子水。

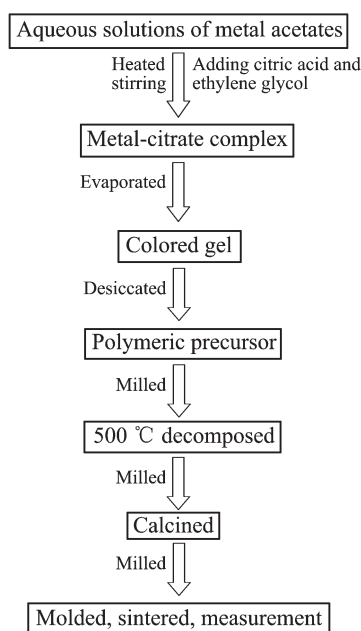


图 1 溶胶-凝胶法制备 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 的工艺流程

Fig.1 Flow chart for prepared of $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ by sol-gel method

分别称量物质的量之比为 $(n_{\text{Mn}_{1.5-x}} + n_{\text{Ni}_x})/n_{\text{Co}} = 1$ (其中 $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) 的乙酸钴、乙酸锰、乙酸镍溶于 150 mL 去离子水中,并在 $60\ ^\circ\text{C}$ 加热搅拌。再将等物质的量之比的柠檬酸、乙二醇加入上述溶液中,并在 $80\ ^\circ\text{C}$ 的条件下搅拌,得到不同颜色的透明液体。将所得的透明溶液于 $90\ ^\circ\text{C}$ 下蒸发得到凝胶,此后将凝胶置于 $150\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,得到前驱体粉末。将前驱体于 $500\ ^\circ\text{C}$ 热分解 2 h,再经 $750\ ^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 即得黑色粉末状产物。将得到的黑色粉体压成 $\Phi\ 5\ \text{mm}$ 、厚度 $1\ \text{mm}$ 的样品,然后分别在 $1\ 070, 1\ 100, 1\ 150, 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 烧结 2 h,烧结后的样品两面涂 Ag-Pd 浆,并测试样品电阻。

样品的表征仪器如下:马尔文 Mastersizer2000 激光粒度分析仪、Mac Science M18XHF22-SRA X 射线衍射仪、FTS165、BIO-RAD 红外光谱仪、

Agilent34970A 数字万用表及数据采集系统开关单元进行了煅烧材料的颗粒尺寸、烧结体的物相、红外光谱的 ν_1 、 ν_2 吸收带的波数以及电阻性能分析。

2 结果与讨论

图2为 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) 经 750 °C 煅烧后的粒度分析, 颗粒尺寸及其分散性将影响材料的密度、孔隙率和烧结收缩率。由图可知, 当 Ni 含量较多时, 粉末的粒度分布较窄、且粉体的尺寸较小。当 $x=0.7, 1.0$ 时, 其相应的中值粒径 D_{50} 分别为 18.401、28.84 μm 。这意味着体积比为 50% 的粉体粒径分别小于 18.401、28.84 μm , 粉体的粒径分布为单峰分布, 粒度分布范围较窄, 且分布峰的对称性较好。由图可知, 在 x 值为 0; 0.1; 0.3; 0.5 时相应的 D_{50} 分别为 30.454、34.311、34.117、30.178 μm , 与 $x=0.7, 1.0$ 相比, 颗粒尺寸较大, 粉体的粒度分布范围较宽。

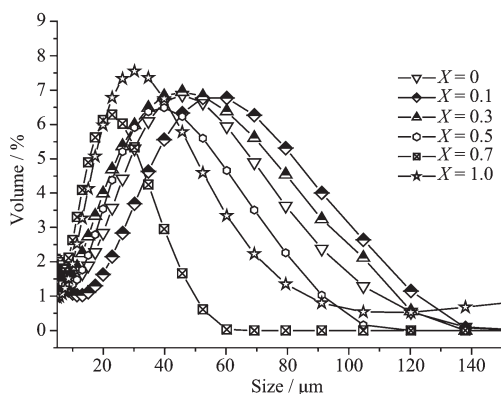


图2 750 °C 煅烧后 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 的粒度分析
Fig.2 Particle size distribution of 750 °C calcined powders $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

图3为 1200 °C 烧结后 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 的 XRD 图, 由图可知 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 经过 1200 °C 烧结后均形成了单一的结构, 当不含 Ni 时为四方尖晶石结构, 随着 Ni 含量的增加, 逐渐生成立方尖晶石结构, 当 Ni 含量在 0.1 时发现少量第二相 NiO 析出, 当 Ni 含量为 0.5 时析出的 NiO 最多, NiO 的析出对材料的电学性能将产生重要的影响, 将在以下进行分析。结合 XRD 图, 得知 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 体系的尖晶石结构中阳离子的分布情况与文献报道结果一致^[8], 其中尖晶石结构中的 (220) 和 (440) 衍射峰的相对强度对阳离子的分布十分敏感^[9], 因此计算了 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 系列样品中 (220) 和 (440) 衍射峰的相对强度比值 I_{220}/I_{440} 以及 (440) 和 (422) 衍射峰的相对

强度比值 I_{440}/I_{422} 随 Ni 含量变化, 如图4所示, 可以看出 I_{220}/I_{440} 和 I_{440}/I_{422} 值随 Ni 含量起伏变化并呈现相反的变化趋势。但在 Ni 含量 $x \leq 0.3$ 之前 I_{220}/I_{440} 和 I_{440}/I_{422} 值呈现单一递减和递增的趋势, 这说明在 Ni 含量 $x \leq 0.3$ 时主要进入尖晶石结构中的 B 位, 由于 Ni^{2+} 的存在造成 B 位中 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子对增多, 从而使电阻率迅速减小; 当 $x > 0.3$ 后随着 Ni 含量的不断增多, 造成 Ni 离子在部分进入 A 位的同时又部分进入 B 位, 同时又析出 NiO 相, 使得 B 位 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子对相对减少, 进而使电阻率逐渐增加。

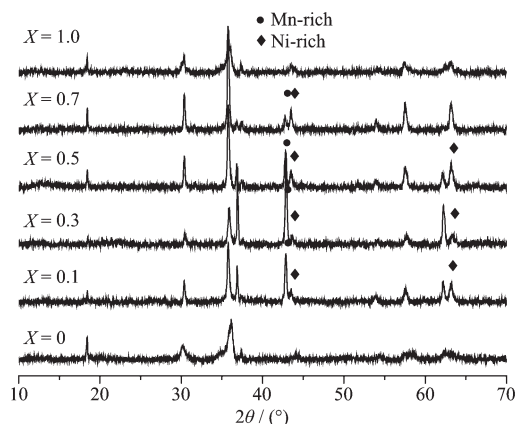


图3 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 经 1200 °C 烧结后的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ samples sintered at 1200 °C

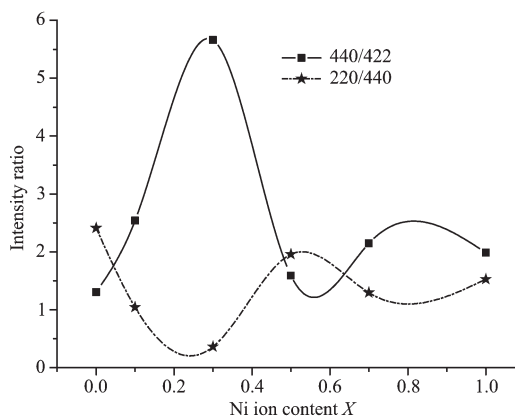


图4 $I_{220/440}$ 和 $I_{440/422}$ 值随 Ni 含量变化的示意图
Fig.4 Variation of X-ray intensity ratios ($I_{220/440}$) and ($I_{440/422}$) with Ni content, x

图5的红外光谱分析了 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 样品 Ni 离子分布情况, 表1给出了 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.5, 0.7$) 的红外吸收光谱的 ν_1 、 ν_2 吸收带的波数, 可以看出随着 Ni 含量的增加, ν_1 先保持不变, 接着减小此后又增加, ν_2 保持递减的趋势。根据 Waldron 的结果, ν_1 和 ν_2 分别为四面体和八面体中

阳离子同氧离子的伸缩振动^[20]。当 $X \leq 0.3$ 时,红外光谱的变化主要是由于八面体中阳离子与氧离子的影响,因此表明 Ni^{2+} 离子首先进入尖晶石结构的八面体(即 B 位);当 Ni 含量在 0.5、0.7 时的红外光谱可见 ν_1 和 ν_2 均受到明显影响,吸收峰变得宽而矮,这种现象是由于 A 位和 B 位多种阳离子的共存引起的,即此时 Ni 离子同时进入四面体和八面体中(即进入 A 位和 B 位),这与 XRD 的分析结果一致。

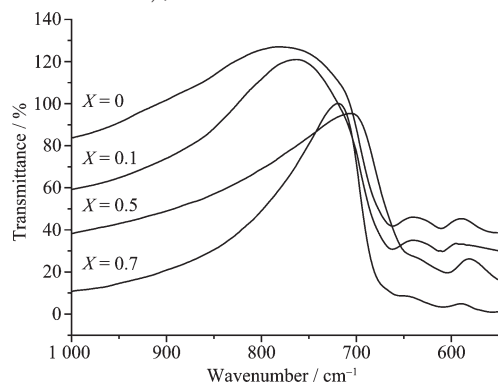


图 5 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 部分样品的 IR 光谱

Fig.5 IR spectra of $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ samples

表 1 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 部分样品红外吸收光谱的 ν_1 和 ν_2 吸收带的波数

Table 1 IR absorption spectra wave numbers ν_1 and ν_2 of the $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ samples

	ν_1 / cm^{-1}	ν_2 / cm^{-1}
$X=0$	661.81	610.95
$X=0.1$	661.23	609.58
$X=0.5$	646.31	609.65
$X=0.7$	655.88	603.86

电阻率与温度的关系如图 6 所示,在所测试的温度区间内, $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 的电阻率随温度的升高迅速降低,材料显示出典型的 NTC 效应,满足如下关系:

$$\rho_T = \rho_0 \exp \frac{\Delta E}{kT} \quad (1)$$

(1)式中 ΔE 为电导活化能。NTC 热敏电阻器的材料常数 B 值可以表示为:

$$B = \Delta E / k \quad (2)$$

其中 k 为波尔兹曼常数。从图 6 中还可得出电阻率随着 Ni 含量的增加先减小此后又增加。 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 的 $\lg \rho$ 与 $1/T$ 的关系如图 7 所示,表明 $\lg \rho$ 与 $1/T$ 在较宽的温区范围内存在稳定的线性关系。这与(1)式两边取对数后所得的结果一致,根据 $\lg \rho$ 与 $1/T$ 的斜率和得到的激活能 ΔE ,材料常数 B

值可由(2)式计算,材料常数 B 值对于 NTC 热敏电阻而言是一个非常重要的技术参数^[21]。

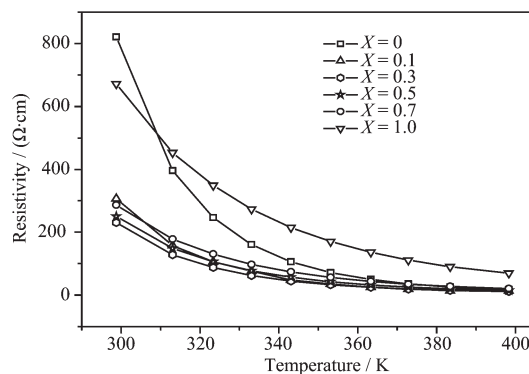


图 6 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 的阻-温特性曲线

Fig.6 Relationship between electrical resistivity (ρ) and temperature for the $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

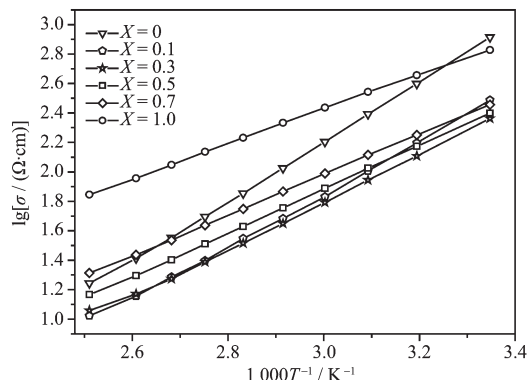


图 7 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 的 $\lg \rho$ - $1/T$ 关系

Fig.7 Relationship between $\lg \rho$ and the reciprocal of absolute temperature $1/T$ for $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

图 8 为 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 在 1200 °C 烧结后测试的电阻率及 B 值,由图可见当 Ni 含量为 0 时, B 值及室温电阻率最高分别为 4427 K,909.229 $\Omega \cdot \text{cm}$,之后 B 值随 Ni 含量的增加一直减小;电阻率在 Ni 含量为 0.1 时迅速减小到 265.146 $\Omega \cdot \text{cm}$,此后电阻率始终维持在较小的范围,当 Ni 含量为 0.7 时电阻率开始缓慢增加到 253.411 $\Omega \cdot \text{cm}$,当 Ni 含量为 1.0 时 B 值为 2429 K,电阻率达到 452.918 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。由电阻率和 B 值随 Ni 元素的变化可见该配方系列的电阻率、 B 值调整范围很大,可根据实际需要不同范围,选择合适的配方体系应用于 NTC 热敏电阻。

室温电阻率随 Ni 含量的变化可解释为以下行为,在含 Mn 离子的材料中存在 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 等价态^[22-23],其中 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 占据 B 位,电子在 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 之间跳跃。当加入 Ni 元素时,其主要以 Ni^{2+} 形式存在,由于 Ni^{2+} 在八面体晶场有更大的晶场

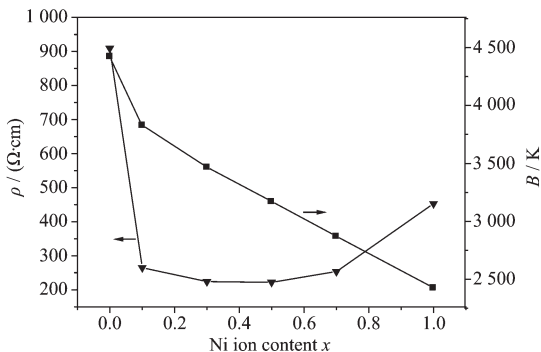


图 8 1 200 ℃烧结的 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 的电阻率及 B 值
Fig.8 Electrical resistivity and B value with Ni content in 1 200 ℃ sintered $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ samples

稳定化能^[24],所以它倾向于占据 B 位,此时为了保持八面体场的电中性, B 位的 Mn^{3+} 变价为 Mn^{4+} ,在 B 位产生更多的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 导电离子对,根据方程式(3)可知电阻率降低;当继续增加 Ni 元素时,使得尖晶石的相结构由四方相转变为立方相,当 B 位 Ni^{2+} 浓度达到一定程度后,将以第二相形式析出 NiO ,由

图 3 的 XRD 图可知当 $x=0.5$ 时 NiO 析出最多,此后随着 Ni 元素的增加,使得 Mn 含量减少, B 位的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子对的浓度随之减少,导致电阻率增加。

$$\rho=\frac{\nu k T}{16 e 2 d \nu_0\left(C_{\text {Mn }^{3+}} \cdot C_{\text {Mn }^{4+}}\right)} \exp \frac{B}{T} \quad (3)$$

其中 ν 为晶胞体积, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, e 为电子电量, d 为近邻 B 位间的距离, ν_0 为晶格振动频率, $C_{\text {Mn }^{3+}}$ 和 $C_{\text {Mn }^{4+}}$ 分别为 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 在 B 位所占的物质的量分数。

表 2 为不同烧结温度下的室温电阻率及 B 值,由表可见不同烧结温度下的室温电阻率均呈“U”形变化,即随 Ni 含量的增加室温电阻率先减小后增加; B 值随 Ni 含量的增加始终减小;对比不同烧结温度下的室温电阻率发现:烧结温度为 1 070 ℃时的室温电阻率大于 1 150 ℃时的室温电阻率大于 1 100 ℃时的室温电阻率;1 150 ℃的 B 值较大,而 1 070 ℃及 1 100 ℃的 B 值变化不大。

表 2 不同温度烧结样品 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 的电阻率、材料常数 B 值及相应的活化能
Table 2 Electrical resistivity, B value and activation energy in different sintered temperature of $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ samples

Samples	$\rho_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} / (\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_{50\text{ }^{\circ}\text{C}} / (\Omega \cdot \text{cm})$	$B_{25/50} / \text{K}$	$\Delta E / \text{eV}$	Sintered temp. / $^{\circ}\text{C}$
$X=0$	2 381.466	736.554	4 523	0.388 5	1 150
$X=0.1$	423.79	156.828	3 831	0.329 1	
$X=0.3$	283.947	113.685	3 526	0.302 9	
$X=0.5$	274.115	119.031	3 218	0.276 4	
$X=0.7$	348.692	158.322	3 044	0.261 5	
$X=1.0$	1 131.342	614.655	2 352	0.202 0	1 100
$X=0$	1 439.841	435.385	4 610	0.395 9	
$X=0.1$	286.04	105.422	3 849	0.330 6	
$X=0.3$	388.708	165.42	3 292	0.282 8	
$X=0.5$	303.483	135.026	3 253	0.279 4	
$X=0.7$	509.403	222.548	3 193	0.274 2	1 070
$X=1.0$	3 909.928	1 979.456	2 623	0.225 3	
$X=0$	6 927.135	2 140.804	4 520	0.388 2	
$X=0.1$	1 023.525	379.678	3 820	0.328 1	
$X=0.3$	1 093.571	427.827	3 615	0.310 5	
$X=0.5$	396.364	169.543	3 262	0.280 2	
$X=0.7$	552.677	245.078	3 132	0.269 0	
$X=1.0$	3 847.561	1 971.713	2 576	0.221 3	

3 结 论

(1) 采用乙酸盐、柠檬酸以及乙二醇为原材料,采用溶胶-凝胶法制备出 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x=0,0.1,$

0.3,0.5,0.7,1.0)粉体材料,采用此方法合成的材料成分易控、尺寸均匀、颗粒尺寸分布范围窄、颗粒度细小。

(2) 通过对 XRD 衍射峰的相对强度比值

I_{220}/I_{440} 、 I_{440}/I_{422} 以及红外吸收光谱的 ν_1 、 ν_2 吸收带的波数分析,理论上分析了阳离子的分布情况,以及阳离子分布对电学性能的影响规律。

(3) 通过对陶瓷材料电学性能的研究表明:随着 Ni 含量的增加室温电阻率呈“U”型变化,而 B 值随 Ni 含量的增加始终减小;通过改变烧结温度可调节 NTC 热敏电阻的电学性能参数,即室温电阻率和材料常数 B 值。

参考文献:

- [1] Feteira A. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2009**,**92**(5):967-983
- [2] Fang D L, Wang Z B, Yang P H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**,**89**(1):230-235
- [3] Park K, Yun S J. *J. Mater. Sci.*, **2004**,**15**:359-362
- [4] Park K, Han I H. *J. Electroceram.*, **2006**,**17**:1079-1082
- [5] Shunichi H, Yao Y, Shirasaki S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1989**, **72**(20):338-340
- [6] Zhuang J W, Chang A M, Jia Z, et al. *Ceram. Int.*, **2004**,**30**: 1661-1663
- [7] Park K, Lee J K. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**475**:513-517
- [8] Park K, Bang D Y. *J. Mater. Sci.*, **2003**,**14**:81-87
- [9] Park K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**,**88**(4):862-866
- [10] Kanade S A, Puri V. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**475**:352-355
- [11] Rashad M M. *J. Mater. Sci.*, **2007**,**42**:5248-5255
- [12] Sophie G F, Montaha A H, Joseph S, et al. *Solid State Electron*, **2004**,**171**:135-140
- [13] Kanade S A, Puri V. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**:1428-1431
- [14] Wang W M, Liu X C, Gao F, et al. *Ceram. Int.*, **2007**,**33**: 459-462
- [15] Kukuruznyak D A, Moyer J G, Ohuchi F S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**,**89**(1):189-192
- [16] Wang S G, Chang A M, Zhang H M, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**,**110**:83-88
- [17] Ye Z X, Guo W Y, Zhou L, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**,**270**:216-223
- [18] Baltzer P K, White J G. *J. Appl. Phys.*, **1958**,**29**:445-449
- [19] Birajdar D S, Devatwal U N, Jadhav K M. *J. Mater. Sci.*, **2002**, **7**:1443-1448
- [20] Wang Z B, Zhao C H, Yang P H, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**,**26**:2833-2837
- [21] Park K, Kim S J, Kim J G, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**, **27**:2009-2016
- [22] Fang D L, Chen C S, Winnubst A J A. *J. Alloys Compd.*, **2008**,**454**:286-291
- [23] Bordeneuve H, Guillemet-Fritsch S, Rousset A, et al. *J. Solid State Chem.*, **2009**,**182**:396-401
- [24] WANG Zhong-Bing(王忠兵). *Thesis for the Doctorate of University of Science and Technology of China*(中国科学技术大学博士论文). **2005**.