

Bi、Nb 双施主掺杂对钛酸钡基陶瓷性能的影响

丁士文* 潘 彬 贾 光 李兰芬

(河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002)

摘要: 本文首次在钛酸钡中以 BiCl_3 、 NbCl_5 的溶液形式引入 Bi、Nb 元素, 采用低温固态反应制备了 Bi、Nb 双施主掺杂的纳米 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷粉, 同时研究了烧结条件对 PTC 陶瓷材料性能的影响。利用 XRD 和 TEM 分析了样品的物相及微观形貌, 发现样品为立方晶系的完全互溶取代固溶体, 颗粒基本呈球形, 且分布比较均匀, 粒径大约 50~60 nm。制陶实验表明, 以 Bi、Nb 进行双施主掺杂可有效改善材料的 PTC 性能, 当最佳烧结温度为 1 330 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间为 20 min 时, 可以得到室温电阻为 12.93 Ω , 升阻比为 1.920×10^5 的电性能优良的 PTC 陶瓷。

关键词: BaTiO_3 基 PTC 陶瓷; Bi、Nb 共掺杂; 烧结条件; 电性能

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0040-05

Influence of Bi and Nb Codoping on the Behaviors of BaTiO_3 -Based PTC Ceramics

DING Shi-Wen* PAN Bin JIA Guang LI Lan-Fen

(College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract: A series of doped BaTiO_3 -based PTC ceramic powders used BiCl_3 and NbCl_5 as donor dopant were prepared by solid-state reaction at low temperature. The influence of sintering process on the PTC effect was studied. The XRD and TEM were used to study the phases and micrographs. The results show that the compounds are mutually miscible in the solid solutions and have a shape of uniform, substantially spherical particles with an average partial size of 50~60 nm in diameter. As indicated by preparing ceramics, the PTC effect is improved by doping double donor Bi and Nb. It was found that the R_{25} is 12.93 Ω and ratio of $R_{\max}/R_{\min}$ is 1.920×10^5 respectively when the ceramics materials sintered at 1 330 $^{\circ}\text{C}$ for 20 min.

Key words: BaTiO_3 -based PTC ceramics; Bi and Nb doping; sintering conditions; electric characteristics

BaTiO_3 基 PTC 材料因其在特定的温区具有很大的正电阻温度系数(即 PTC 效应), 被广泛应用在电子工业、家用电器等许多领域^[1], 随着研究的逐渐深入其应用范围也不断地拓宽; 作为目前热敏材料研究及开发的热点, 其性能的改善也成为了材料领域面临的一个重要的课题^[2]。能够对 BaTiO_3 陶瓷半导化的作用进行改善的施主元素可分为两种: 一种是可以提供+5 价的离子比如 Nb 元素等; 另一种是可以提供+3 的离子比如 Bi、Sb、稀土元素等^[3]。目前有关稀土元素和 Nb 元素进行双施主掺杂对 BaTiO_3

陶瓷进行改性的研究报道比较多, 而对 Bi 元素和 Nb 元素双施主掺杂的研究目前还鲜有报道。铋掺杂由于三价和五价共存, 有可能提高 PTC 材料的性能。为此本文以 BiCl_3 、 NbCl_5 溶液形式引入 Bi、Nb 元素, 采用低温固相法^[4-6]制备得到了掺杂不同含量 Bi、Nb 的 BaTiO_3 陶瓷, 并且选择适宜的烧结条件, 得到了性能优良的 PTC 材料。通过对其室温电阻和升阻比的测试, 研究了不同掺杂量、烧结制度对钛酸钡陶瓷材料电性能的影响, 并给出合理的解释, 以期对 PTC 材料的开发研究提供一定的理论和实

收稿日期: 2011-06-06。收修改稿日期: 2011-08-30。

河北省自然科学基金(No.B2008000574)重点资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dingsw@hbu.edu.cn

验指导。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

主要试剂:TiCl₄,NbCl₅,BiCl₃,Sr(OH)₂·8H₂O,Ba(OH)₂·8H₂O,Mn(Ac)₂·4H₂O,NH₃·H₂O,SiO₂,Al₂O₃,TiO₂,PVA 粘合剂,无水乙醇和分子铝浆等全部为分析纯试剂。

主要仪器:BUG25-06 超声波清洗器,ZWXB-PTCRR-T 特性测试系统,Y-2000 型 X 射线衍射仪,JEM-100SX 透射电子显微镜,769YP-24Z 小型台式油压机,SRJX-4-13 高温程序炉等。

1.2 掺杂 BaTiO₃ 粉体的制备

量取适量的 TiCl₄ 缓缓滴入到一定量蒸馏水中得到透明溶液。再称取计算量的 Bi₂O₃ 溶于适量盐酸中,用无水乙醇稀释至 100 mL,得到浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 的 BiCl₃ 乙醇溶液;利用同样的方法称取 Nb₂O₅ 配制浓度为 0.05 mol·L⁻¹ 的 NbCl₅ 乙醇溶液。用移液管分别移取适量 BiCl₃ 溶液、NbCl₅ 溶液和 Mn(Ac)₂ 溶液加入到上述透明溶液中。然后用 1:1 的氨水调节 pH 值至 7~8,得到白色浆状物,将所得白色沉淀用去离子水洗涤至无 Cl⁻ 后,得到新鲜的、反应活性极高的含有钛、铋、铌、锰的复合氧化物滤饼。再称取计量的 Ba(OH)₂·8H₂O,Sr(OH)₂·8H₂O,与上述得到的滤饼导入研钵中,在室温下充分研磨 60 min,放入烘箱内直接在 100 ℃ 烘干 24 h,即可得到 Ba_{0.93-x}Sr_{0.07}Bi_xTi_{0.999}6-yNb_yMn_{0.0004}O₃ 固溶体粉体。

1.3 制陶实验

将所制得的粉体过筛,加入适量的 PVA(8wt%) 粘合剂,AST(SiO₂,Al₂O₃,TiO₂) 烧结助剂,干压成 15 mm×15 mm×2.5 mm 的陶瓷坯片。排胶后放入程序可控高温炉中烧结,通过优化烧结程序最终得到性能良好的 PTC 陶瓷片(12 mm×12 mm×2 mm)。在烧成的瓷片上均匀地涂上欧姆铝浆,分别在 360 ℃ 和 640 ℃ 保温 10 min。将瓷片放入 R-T 特性系统中测

试其性能。

2 结果与讨论

2.1 双施主Bi、Nb 掺杂对材料性能的影响

本实验中掺入 7% 的 Sr 和 0.04% 的 Mn,以降低材料的居里点并改善其 PTC 效应^[4]。并加入一定量的 AST,用来降低烧结温度,吸收材料中由试剂引入的有害杂质(如 Mg、Fe、Al 等)^[4]。以 Nb,Bi 作为施主对钛酸钡陶瓷进行掺杂改性。本实验设计了 36 组 Nb,Bi 不同配比的正交实验,从中选取 6 组进行更深入的研究。

不同比例双施主掺杂样品的 PTC 性能如表 1 所示。由表 1 可知,当 Bi 和 Nb 的掺杂量分别为 0.4% 和 0.1% 时,室温电阻最低而升阻比也较大,材料的性能最佳。这可能与 Bi 的低熔点及易挥发有关,而更主要是因为 Bi 和 Nb 双施主取代可使晶格发生较大的畸变,居里温度以下的四方相产生较大的自发极化强度,在晶界势垒层不变的情况下,较大的自发极化电荷更多的抵消了空间电荷的作用,使 T_c 以下的势垒高度降低,从而使 R₂₅ 进一步降低。另外,Bi 作为施主之一对钛酸钡进行掺杂改性

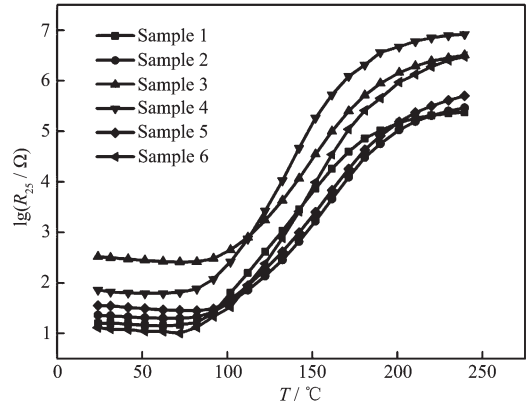


图 1 不同比例双施主样品的 R-T 特性曲线

Fig.1 R-T curves of different proportional double donor doped materials

表 1 不同比例双施主掺杂样品的 PTC 性能

Table 1 PTC effect of different proportional double donor doped materials

No.	Bi%(x)+Nb%(x)	R ₂₅ /Ω	R _{max} /R _{min}	α(10/25)/(%)·℃ ⁻¹
1	0.1+0.3	15.82	2.901×10 ⁴	10.20%
2	0.1+0.4	22.80	1.624×10 ⁴	8.75%
3	0.2+0.4	327.7	1.367×10 ⁴	10.85%
4	0.3+0.1	72.97	1.358×10 ⁵	15.80%
5	0.3+0.4	35.47	2.114×10 ⁴	10.90%
6	0.4+0.1	12.93	1.920×10 ⁵	12.74%

时,有可能生成微量的 BaBiO_3 (XRD 检测不到),而 BaBiO_3 能同时提供 Bi^{3+} 和 Bi^{5+} 两种价态的离子^[7,8],当 Bi 离子固溶到 BaTiO_3 晶格中时, Bi^{3+} 离子替代 Ba 离子同时 Bi^{5+} 离子替代 Ti 离子,这种特殊的替代能更好的改善材料的 PTC 性能。同时,掺入受主杂质 Mn 取代 Ti 时,合理地搭配 Bi 和 Nb 的含量可有利于 Mn 离子在晶界上的取代,增加晶界上 Mn 离子的浓度,从而提高材料的 PTC 效应。不同比例双施主掺杂样品的 R - T 特性曲线如图 1 所示。

2.2 样品的 XRD 分析

对所合成的纳米 BaTiO_3 基 PTC 瓷粉进行 XRD 物相分析,结果与 PDF 标准卡片(No.31-0174)对照,证明所制得的 BaTiO_3 为立方晶系,结晶比较完整,如图 2(a)所示。而掺杂后的样品(图 2b)依然为 BaTiO_3 的衍射峰,峰的形状没有变化,也没有其它杂质峰出现,只有微小的峰位移,这是与离子掺杂有关的,表明此方法制备的粉体为固溶体,实验方法是合理可行的。

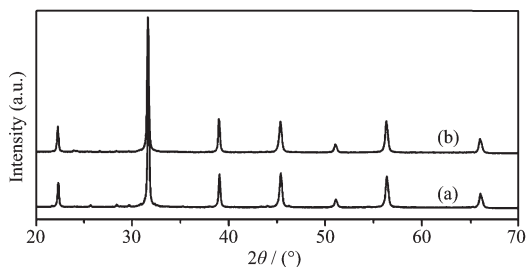


图 2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the samples with and without additives

2.3 TEM 形貌分析

对所合成的掺杂 BaTiO_3 粉体进行 TEM 形貌分析,如图 3 所示,发现样品颗粒基本呈球形,且分布比较均匀,粒径大约 50~60 nm。本反应经历了反应物研磨中由稠→稀→稠的过程,由于机械力的存在,粒子间发生猛烈的碰撞,使粒子逐渐发生形变→碎裂→熔合。形变首先发生在反应粒子表面,随着研磨的持续进行,粒子间受力逐渐增加进而碎裂成次级粒子。次级粒子又不断受到力的作用迅速熔合成核,有效抑制了晶核的长大,从而得到无硬团聚的颗粒;并且在 BaTiO_3 基粉体经研磨生成的同时,又有结晶水放出^[9],结晶水促进了反应的进行,其包覆于次级粒子表面,抑制了次级粒子的进一步长大,最终得到颗粒均匀、分散性较好的纳米级颗粒。

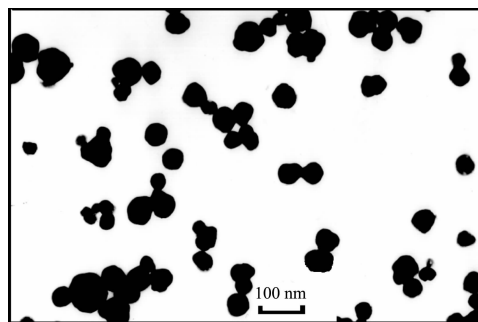


图 3 样品的 TEM 照片

Fig.3 TEM image of sample

2.4 烧结条件对材料性能的影响

PTC 材料性能对烧结工艺十分敏感,烧结温度、保温时间、升降温速率的改变对 BaTiO_3 陶瓷的 PTC 性能影响极大^[10]。 BaTiO_3 陶瓷的烧结温度一般在 1 280~1 380 °C,烧结过程中粉粒经颗粒结合、再结晶以及致密化阶段^[11]。为了得到性能优异的 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷,选择合适的烧结工艺十分重要。

2.4.1 烧结温度对陶瓷材料性能影响

烧结温度的高低对 PTC 材料显微组织结构的迅速形成、半导化的程度、晶界势垒高低和晶界氧化程度,起着十分关键的作用^[12]。因此确定合适的烧结温度非常关键。本实验选定 Bi 和 Nb 摩尔掺杂量分别为 0.4% 和 0.1% 的样品为研究的对象。只改变烧结温度,样品分别在 1 310、1 320、1 330、1 340 °C 下烧结保温 20 min 后随炉自然降温。表 2 和图 4 分别为瓷片在不同烧结温度下的电性能参数。由表 2 和图 4 可知,随着烧结温度升高,瓷片的室温电阻先降低后升高,而升阻比先增大后减小,在 1 330 °C 时材料的性能达到最佳。这是因为在最佳烧结温度下,液相的增多可以使半导化元素进入晶粒的内部替代 Ba 位或 Ti 位,使半导化的程度提高,因此电

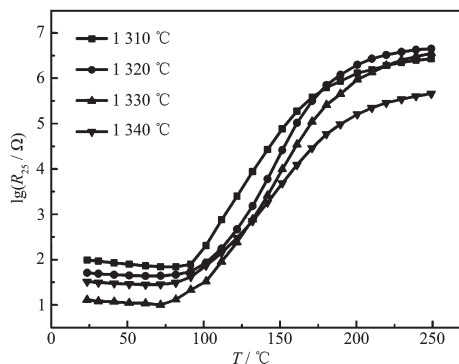


图 4 不同烧结温度下样品的 R - T 特性曲线

Fig.4 R - T curves of different sintering temperature materials

表 2 烧结温度对 PTC 陶瓷材料性能的影响

Table 2 Influence of heat sintering temperature on performance of PTC materials

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	R_{25} / Ω	$R_{\max} / R_{\min}$	$\alpha(10/25) / (\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$
1 310	20	97.56	3.890×10^4	13.47%
1 320	20	50.75	1.031×10^5	13.19%
1 330	20	12.93	1.920×10^5	12.74%
1 340	20	32.57	1.613×10^4	11.66%

阻降低,从而使陶瓷的升阻比增大。而在 1 330 $^\circ\text{C}$ 后,随着温度升高,晶粒中传质速度会增大,故在晶界处析出钡空位和钛空位浓度将增大,从而使晶界势垒增高,自发极化对电阻率的升高抑制效果不明显,表现为样品的室温电阻增大,升阻比下降^[13]。

图 5 给出了这几组样品的扫描电镜照片。从图中可以看出,随着烧结温度的升高,样品粒径呈现出先减小后增大的趋势;其中 1 310 $^\circ\text{C}$ 的样品粒径明显较大,分布不均匀,随着烧结温度升高,粒径逐

渐减小,1 330 $^\circ\text{C}$ 样品的粒径最细小且均匀、致密,当温度为 1 340 $^\circ\text{C}$ 时,样品的粒径又重新长大、裂开,成瓷效果不好。烧结温度对 BaTiO_3 陶瓷材料的微观结构影响是比较大的^[14],而材料的电性能与微观结构息息相关;PTC 效应是一种晶界效应^[15],是大量晶界作用的平均结果,离子的粒度越小,产生的晶界越多,PTC 效应也越大,因此 1 330 $^\circ\text{C}$ 的样品效果最佳。

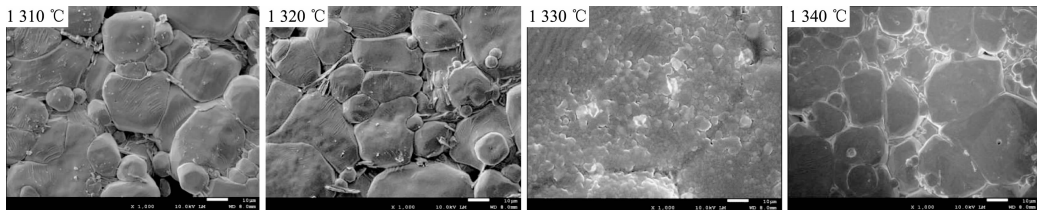


图 5 同一样品不同烧结温度下的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the sample at different sintering temperature

2.4.2 保温时间对陶瓷材料性能影响

一般来说,在烧成温度下进行适当保温,能使半导化离子充分的置换出主晶相中的钡离子、钛离子,使晶粒充分完成半导化,降低室温电阻^[16]。但保温时间也不宜过长,过分延长保温时间;一方面容易造成晶粒生长大小不够均匀;另一方面造成孪晶以及晶粒间第二相杂质析出,这些对低阻及高耐压不利^[17-18]。表 3 和图 6 是 Bi 和 Nb 摩尔掺杂量分别为 0.4%和 0.1%的样品在 1 330 $^\circ\text{C}$ 下烧结,保温不同时间的 PTC 性能参数。可以看出,随着保温时间的延长,室温电阻先减小后增大,升阻比则先增大后减小。这是因为在烧成温度处,当保温时间比较短时,在陶瓷的晶粒和晶界处各种缺陷比较多,陶瓷

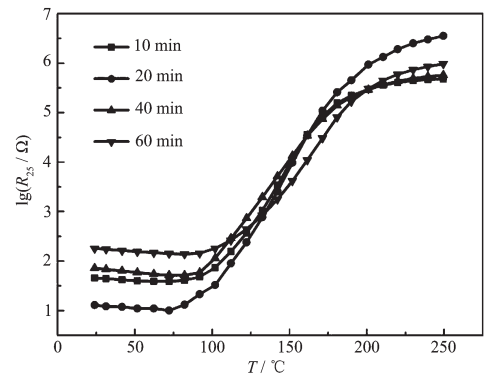
图 6 在 1 330 $^\circ\text{C}$ 条件下不同保温时间样品的 R - T 特性曲线Fig.6 R - T curves of samples sintered at 1 330 $^\circ\text{C}$ for different soaking time

表 3 不同保温时间对 PTC 材料性能的影响

Table 3 Effect of soaking time on properties of ceramic material

t / min	$T / ^\circ\text{C}$	R_{25} / Ω	$R_{\max} / R_{\min}$	$\alpha(10/25) / (\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$
10	1 330	45.70	1.242×10^4	10.63%
20	1 330	12.93	1.920×10^5	12.74%
40	1 330	71.68	1.125×10^4	11.76%
60	1 330	180.4	6.954×10^3	10.89%

的晶界势垒较高^[19],故室温电阻较大;随保温时间延长,陶瓷晶粒晶界处的缺陷在一定程度上可以得到改善,陶瓷电阻会下降;当保温时间进一步延长时,陶瓷晶界势垒升高,又使得室温电阻升高^[20]。

3 结 论

(1) 采用液相掺杂-低温固相法合成了一系列 Bi、Nb 双施主掺杂的纳米钛酸钡基 PTC 材料。此方法工艺简单,主要反应过程不使用溶剂,节能减排。此外确定了最佳掺杂比为 Bi 和 Nb 摩尔掺杂量分别为 0.4% 和 0.1%。

(2) 在最佳掺杂比的基础上,探讨了烧结温度和保温时间对 Bi、Nb 掺杂的钛酸钡基陶瓷材料电性能的影响,并给予了一定的理论解释。通过正交试验,优化了制陶条件,确定了最佳烧结温度为 1330 °C,保温时间为 20 min;同时制备出了室温电阻为 12.93 Ω,升阻比为 1.920×10⁵ 的电性能优异的 PTC 材料。

参考文献:

- [1] ZHOU Dong-Xiang(周东祥), GONG Shu-Ping(龚淑萍). *PTC Materials and Applications*(PTC 材料和应用). Wuhan: Hua Zhong University Press, **1989**:228-229
- [2] Luo Y, Liu X Y, Li X Q. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2007**,**18**(8):883-886
- [3] Saburi O. *J. Phys. Soc. Jpan.*, **1959**,**14**(9):1159-1174
- [4] Ding S W, Jia G, Wang J, et al. *Ceram. Int.*, **2008**,**34**:2007-2010
- [5] DING Shi-Wen(丁士文), CHAI Jia(柴佳), FENG Chun-Yan(冯春燕). *P.R. China Patent*, 200610012645.2. 2006-11-22.
- [6] DING Shi-Wen(丁士文), ZHANG Yuan-Yuan(张圆圆), FENG Chun-Yan(冯春燕), et al. *Acta Chem. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2011**,**69**(6):752-756
- [7] LUO Ying(骆颖). *Thesis for the Doctorate of Centrol South University*(中南大学博士论文). **2007**.
- [8] LUO Ying(骆颖), LIU Xin-Yu(刘心宇), LI Xu-Qiong(李旭琼), et al. *Journal of Functional Materials(Gongneng Cailiao)*, **2006**,**37**(suppl):369-371
- [9] LI Dao-Hua(李道华), YE Xiang-Rong(叶向荣), XIN Xin-Quan(忻新泉). *Chem. Res. Appl. (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **1999**,**11**(4):415-418
- [10] PU Yong-Ping(蒲永平), CHEN Xiao-Long(陈小龙), YANG Wen-Hu(杨文虎), et al. *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2009**,**38**(4):934-937
- [11] NING Qing-Ju(宁青菊), LI Yan-Jie(李艳洁), ZHANG Chun-Xiang(章春香), et al. *J. Shaanxi Univ. Sci. Technol. (Shanxi Keji Daxue Xuebao)*, **2008**,**26**(1):75-79
- [12] LIU Shu-Xian(刘淑贤), YUAN Su-Juan(袁素娟). *China Ceram. (Zhongguo Taoci)*, **2006**,**42**(5):47-48
- [13] WU Lin-Lin(吴林林), LIU Xiao-Lin(刘晓林), GUO Chao(郭超), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2008**,**39**(7):1226-1229
- [14] WEI Ji-Feng(韦继峰), PU Yong-Ping(蒲永平), WANG Jin-Fei(王瑾菲), et al. *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2009**,**38**(suppl):249-251
- [15] LI Xiao-Yan(李小燕), QU Yuan-Fang(曲远方), WANG Xiao-Feng(王晓凤), et al. *J. Tianjin Univ. (Tianjin Daxue Xuebao)*, **2008**,**41**(7):828-832
- [16] DING Shi-Wen(丁士文), JIA Guang(贾光). *Electro. Components Mater. (Dianzi Yuanjian Yu Cailiao)*, **2007**,**26**(1):17-19
- [17] ZHANG Qing-Jun(张庆军), MO Wen-Ling(莫文玲), SHEN Yi(沈毅), et al. *China Ceram. (Zhongguo Taoci)*, **2006**,**42**(7):46-48
- [18] FANG Li-Min(房丽敏), LI Yong(李勇). *J. Guangdong Edu. Institute (Guangdong Jiaoyu Xueyuan Xuebao)*, **2007**,**27**(3):46-48
- [19] YANG Hua-Bin(杨华斌), LIU Xin-Yu(刘心宇), LUO Ying(骆颖), et al. *Electro. Eng. Mater. (Diangong Cailiao)*, **2005**(4):17-21
- [20] ZHANG Chen(张晨), LIANG Bo(梁波). *Bull. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Tongbao)*, **2003**(4):64-68