

Co_{0.8}Mn_{0.8}Ni_{0.9}Fe_{0.5}O₄ 纳米粉体的制备及热敏特性研究

张东炎^{1,2}, 张惠敏^{1,2}, 靳先静^{1,2}, 常爱民¹

(1. 中国科学院 新疆理化技术研究所, 乌鲁木齐 830011; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用共沉淀法, 以 NH₄HCO₃ 为沉淀剂制备了 Co_{0.8}Mn_{0.8}Ni_{0.9}Fe_{0.5}O₄ 负温度系数(NTC)热敏电阻纳米粉体材料, 研究了不同预烧温度对材料相结构的影响, 探讨了不同烧结工艺对 NTC 热敏电阻材料微观结构和热敏性能的影响. 采用 X 射线衍射(XRD)、综合热分析(TG/DTA)、红外(FT-IR)、扫描电子显微技术(SEM)和激光粒度分析仪对制备的样品进行了表征. 结果表明, 750℃ 预烧后的粉体为纯尖晶石相, 晶粒粒度为 32.1 nm, 颗粒粒径在 50 ~ 100 nm 范围内. 通过对不同烧结程序的对比研究发现, 当烧结程序为: 840℃、1200℃ 各保温 2 h, 升降温速率为 1℃/min 时, 样品电学性能较好: $\rho_{25^\circ\text{C}} = 1183 \Omega \cdot \text{cm}$, $B_{25/50} = 3034 \text{K}$. 分析表明, 该烧结程序能有效改善热敏电阻材料的微观结构和热敏性能. 根据 $\ln \rho - 1/T$ 曲线斜率计算了经不同工艺烧结后热敏电阻材料的激活能在 0.26 eV 左右.

关键词: NTC 热敏电阻; 纳米粉体; 共沉淀法; 电阻率

中图分类号: TB33

文献标识码: A

Preparation and Thermal Sensitive Characteristics of the Co_{0.8}Mn_{0.8}Ni_{0.9}Fe_{0.5}O₄ Nanometer Powders

ZHANG Dong-Yan^{1,2}, ZHANG Hui-Min^{1,2}, JIN Xian-Jing^{1,2}, CHANG Ai-Min¹

(1. Xinjiang Technical Institute of physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Nano-powders of Co_{0.8}Mn_{0.8}Ni_{0.9}Fe_{0.5}O₄ NTC (Negative Temperature Coefficient) thermistor materials were prepared by co-precipitation method with NH₄HCO₃ as precipitator. The effects of calcination temperature on the material phase were studied. The influences of different sintering processes on the microstructure and thermal sensitive characteristics of NTC thermistor materials were investigated. The samples were characterized by XRD, TG/DTA, FT-IR, SEM, and Laser Particle Size Analyzer. The results show that the powders calcined at 750℃ are single spinel, the grain size of the powders is about 32.1 nm, and the particle size is about 50-100 nm. The samples possess better electrical properties: $\rho_{25^\circ\text{C}} = 1183 \Omega \cdot \text{cm}$, $B_{25/50} = 3034 \text{K}$ under the process conditions of constant temperature 840℃ and 1200℃ for 2 h respectively, the heating and cooling rate of 1℃/min. It is found that proper sintering process can effectively improve the microstructure and thermal sensitive properties of the NTC thermistor materials. According to the calculation from the slope of $\ln \rho - 1/T$ curves, the activation energy is about 0.26 eV.

Key words: NTC thermistor; nano-powders; co-precipitation; resistivity

NTC(Negative temperature coefficient)热敏电阻目前大多是过渡金属(Co、Mn、Ni、Fe、Cu)的复合尖晶石型氧化物^[1-4], 因其温度灵敏度高、稳定性好、廉价的优点, 在温度测量、温度补偿、抑制浪涌电流等领域得到广泛应用^[5]. 要得到性能优良、符合应用条件的 NTC 热敏电阻, 首先要制备满足一定要求的微细粉

体. 与其他方法相比, 共沉淀法制备的粉体具有组分混合均匀, 可以在分子级水平上实现均匀混合, 纯度高, 粉体粒度较细, 工艺相对简单, 成本低廉的优点^[6]. 同时, 通过控制沉淀剂的滴加速度可避免溶液中浓度的不均匀性, 减少晶粒凝聚, 可获得凝聚少、纯度高的超细粉体.

NTC 粉体的研究主要集中在含锰的二元系和三元系^[7-9],以 Co-Mn-Ni 三元系研究的为最多^[10]. 这些材料的 *B* 值比较宽,从 3000K 到 7000K. 在 Co-Mn-Ni 氧化物系统的基础上,引入少量的 Fe 元素能较大地影响材料的电学性能^[11],因此,本工作选择 Co-Mn-Ni-Fe 四元系统,以期能够在更宽的范围内调节材料的阻值、*B* 值.

1 实验

以分析纯 Co(NO₃)₂·6H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Mn(NO₃)₂ 为原料,用去离子水配制成混合溶液,再准确称量 NH₄HCO₃ 配制成浓度为 1.5mol/L、pH 值为 9 的沉淀剂,在电子搅拌器搅拌下,缓慢将沉淀剂加入混合溶液中. 控制溶液的 pH 值和温度,反应完全后静置,用去离子水洗涤、烘干得到土黄色前驱体粉末. 前驱体粉末经 500℃ 热分解后,在不同温度下预烧,成型、烧结后涂电极、测试. 具体工艺流程如图 1.

采用 Mac Science M18XHF22-SRA X 射线衍射仪、NETZSCH STA 449C 综合热分析仪、FTS165, BIO-RAD 红外光谱仪、LEO1430VP 扫描电镜和 Mastersizer2000 激光粒度分析仪进行物相、结晶过程、形貌和粒度分布等分析.

2 结果与讨论

图 2 是预烧前 Co_{0.8}Mn_{0.8}Ni_{0.9}Fe_{0.5}O₄ 粉末的傅里叶红外透射谱. 从图谱看出,波数在 3369.6cm⁻¹ 的吸收峰比较宽,是由于 OH⁻ 的贡献,862.11cm⁻¹ 处出现的吸收峰是由 CO₃²⁻ 引起的,可见,得到的粉末主要成分是金属离子的氢氧化物和碳酸根沉淀;同时 1402、1074.24cm⁻¹ 处出现的吸收峰分别是由于 NH₄⁺ 和 HCO₃⁻ 的振动,说明粉末中仍有 NH₄⁺ 和 HCO₃⁻ 离子存在.

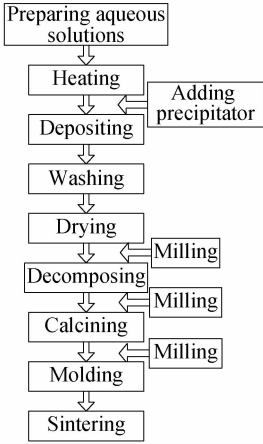


图 1 NTC 热敏电阻材料制备流程图
Fig. 1 Flow chart for preparing NTC thermistor materials

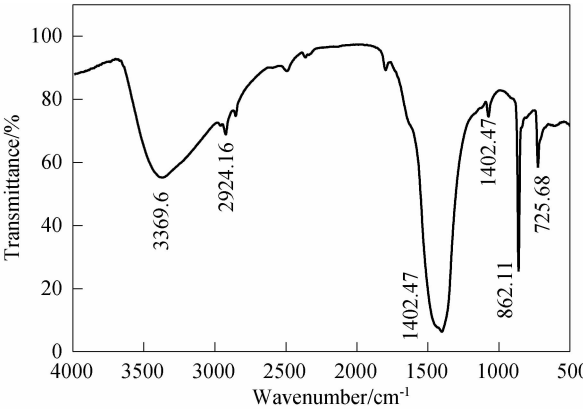


图 2 预烧前 Co_{0.8}Mn_{0.8}Ni_{0.9}Fe_{0.5}O₄ 粉末的红外光谱图
Fig. 2 FT-IR transmission spectrum of the Co_{0.8}Mn_{0.8}Ni_{0.9}Fe_{0.5}O₄ nano-powders before calcination

图 3 是预烧前粉末从室温到 1100℃ 的 TG/DTA 曲线, TG 曲线主要有两个失重峰. 第一个发生在大约 120℃, 约有 10% 的质量损失, 对应于结晶水的失去; 第二个失重峰在 250℃ 到 350℃ 之间, 失重比例较大, 约有 15% 的质量损失, 对应于氢氧根、碳酸根的分解, 金属氧化物的形成, 与 TG 曲线的失重相对应, DTA 曲线上在 120 和 300℃ 均有一吸热峰. 接着有一较宽的放热峰, 此后是一段较长的吸热过程, 对应于尖晶石相结构的形成.

图 4 是在不同温度下预烧后的 XRD 图谱, 反映了前驱体粉末中的固相结构反应过程. 从图谱中可以观察到, 前驱体在 450℃ 预烧后已生成尖晶石相; 而随着预烧温度的升高, 特征峰的强度增大, 峰形变得越来越尖锐, 750℃ 达极大值, 尖晶石相结晶状况最好, 但再升高到 800℃, 峰强反而减小, 说明预烧的最佳温度在 750℃ 附近.

表 1 是利用 Scherrer 公式: $D = k\lambda / (B_{1/2} \cdot \cos\theta)$ 得到的预烧粉体的平均晶粒粒度. 可以看出, 随着预烧温度的升高, 平均晶粒粒度从 17.7nm 增大到 33.3nm. 图 5 是样品在 750℃ 预烧后测得的粒度分布, 可见粉末的粒度较细, 主要分布在 50 ~ 100nm

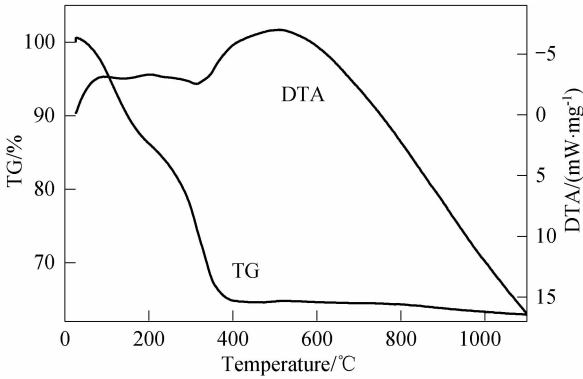


图 3 预烧前 Co_{0.8}Mn_{0.8}Ni_{0.9}Fe_{0.5}O₄ 粉末的 TG/DTA 曲线
Fig. 3 TG/DTA curves of the Co_{0.8}Mn_{0.8}Ni_{0.9}Fe_{0.5}O₄ nano-powders before calcination

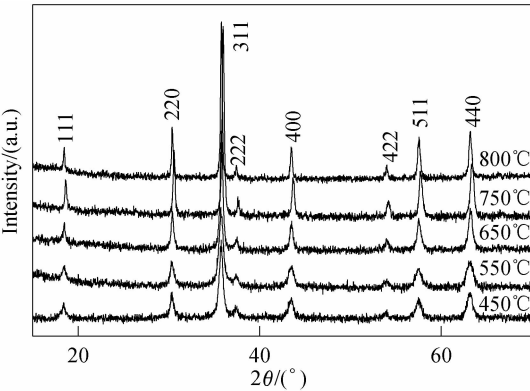


图 4 不同温度预烧后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the samples calcined at different temperatures

表 1 预烧后 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ 粉体的平均晶粒度

Table 1 Average crystal size of the calcined $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ powders

Temperature/°C	Average crystal size/nm
450	17.7
550	19.3
650	19.6
750	32.1
800	33.3

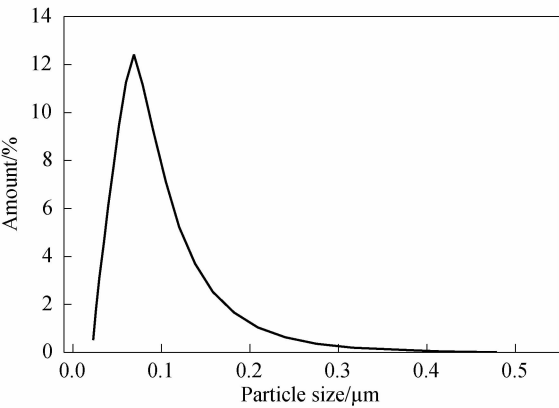


图 5 样品在 750℃ 预烧后的粒度分布

Fig. 5 Particle size distribution of the powders calcined at 750°C

之间,平均尺寸为 78.29nm. 对比由 Scherrer 公式计算得到的晶粒粒度大小和激光粒度仪测得的颗粒度大小,可知每个颗粒都比晶粒大得多,这是由于每个颗粒都是由若干晶粒组成的团聚体.

为了研究烧结工艺对样品结构和性能的影响,采用四条烧结程序,如图 6 所示. 程序 1:室温 $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 1200℃ $\xrightarrow{2\text{h}}$ 1200℃ $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 室温; 程序 2: 室温 $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 1200℃ $\xrightarrow{2\text{h}}$ 1200℃ $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 室温; 程序 3: 室温 $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 840℃ $\xrightarrow{2\text{h}}$ 840℃ $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 1200℃ $\xrightarrow{2\text{h}}$ 1200℃ $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 室温; 程序 4: 室温 $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 840℃ $\xrightarrow{2\text{h}}$ 840℃ $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 1200℃ $\xrightarrow{2\text{h}}$ 1200℃ $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 室温.

1200℃ $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 室温; 程序 4: 室温 $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 840℃ $\xrightarrow{2\text{h}}$ 840℃ $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 1200℃ $\xrightarrow{2\text{h}}$ 1200℃ $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 室温. 840℃ 保温对应于图 3 中 DTA 曲线上从 600℃ 到 1100℃ 吸热过程的中间点. 与四种烧结程序对应, 烧结后的样品分别记为 A_x ($x=1,2,3,4$).

烧结后的样品进行 SEM 观察, 如图 7 所示. A_1 、 A_3 经程序 1、程序 3 烧结, 升降温速率较快, 为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 相对于 A_2 、 A_4 而言, 其它条件相同, 升降温速率较快使升降温过程中晶粒来不及长大, 晶粒的长大受到抑制, 晶粒发育不完善, 晶粒粒度 A_1 小于 A_2 , A_3 小于 A_4 . 晶粒小导致晶粒界面较多, 可观察到, A_1 的晶界多于 A_2 ; A_3 、 A_4 经程序 3、程序 4 烧结, 在 840℃ 保温 2h, 相对于 A_1 、 A_2 而言, 其它条件相同, 840℃ 保温使 A_3 、 A_4 晶粒长大、发育更充分; 同时, 样品 A_3 晶粒发育比 A_2 更完善, 说明保温对晶粒粒度的影响比升降温速率的影响更明显, 这是因为 840℃ 保温能给相转变提供更多的能量, 使相转变效率提高, 速率相对加快, 从而晶粒生长速度更快. 经程序 4 在 840℃ 保温 2h, 升降温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 烧结后的样品晶粒发育最充分, 粒度最大, 粒度达到 $2\mu\text{m}$ 左右, 晶粒大导致晶界较少, 同时气孔最少, 填充最致密, 密度为 $4.96\text{g}/\text{cm}^3$, 微观性能最好. 可见, 在 840℃ 保温 2h, 升降温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 时较其它烧结程序能有效促使晶粒的长大, 改善热敏电阻材料的微观结构.

电阻率和材料常数 B 是 NTC 热敏电阻的重要参数. 图 8 为经历不同烧结工艺后样品的电阻率-温度曲线, 在测试的温区内, 样品显示出典型的负温度效应, 满足如下关系:

$$\rho_T = \rho_0 \exp(\Delta E/kT) \tag{1}$$

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

$$B = \Delta E/k \tag{2}$$

k 为波尔兹曼常数. 材料的半导体化过程为材料提供了一定的载流子浓度, 它们不随温度变化, 表现为

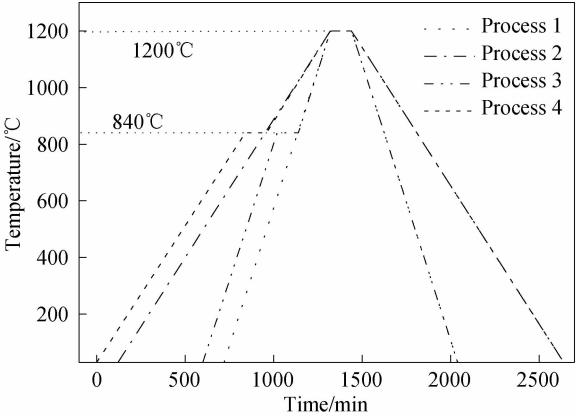


图 6 样品的烧结程序 (不同升降温速率、保温方式)

Fig. 6 Sintering processes of the powders (different heating and cooling rate, holding temperature)

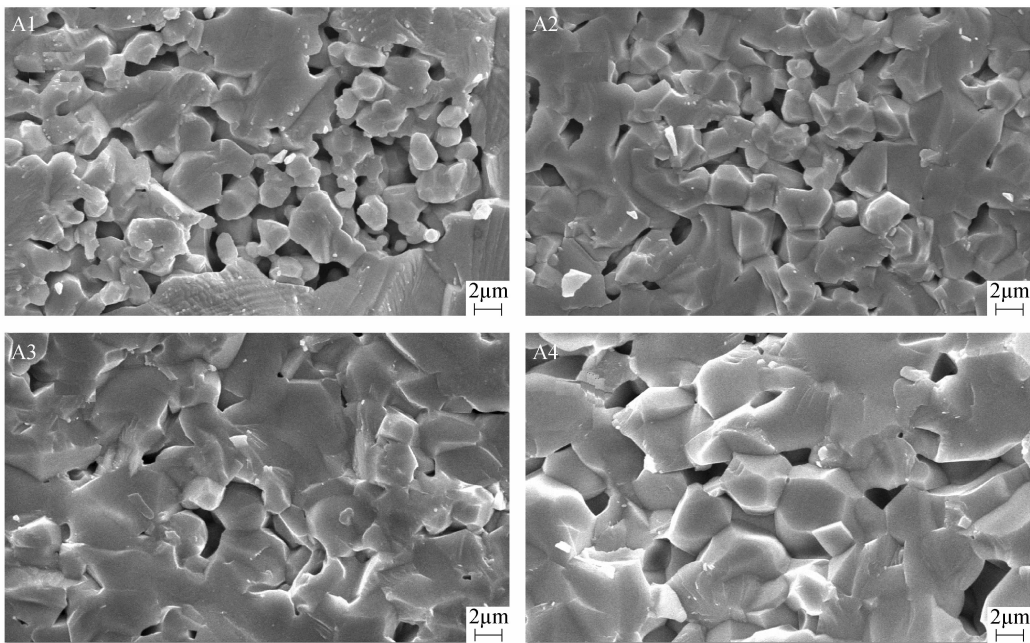


图 7 不同烧结程序下样品的 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrographs of the samples sintered by different processes

R_0 为常数. 但载流子的迁移活化能和载流子的迁移频率分别随温度的升高而降低和增大, 因此宏观上表现为电阻率随温度的升高而呈指数减小^[12]. 样品的测试温度达到 400K 时, 样品的电阻率趋于相近.

从图 9 可以观察到, 电阻率的对数随温度倒数的变化成线性关系, 这与(1)式两边取对数后所得结果一致, 根据直线的斜率和(2)式能得到激活能 ΔE , 材料常数 $B_{25/50}$ 值可由(3)式计算, 见表 2.

$$B = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2} \tag{3}$$

(3) 式中 R_1 、 R_2 分别为温度 T_1 (298.15K)、 T_2 (323.15K) 时的电阻值. 表 2 是样品尺寸为 $\phi = 0.5\text{cm}$, $h = 0.1\text{cm}$, 涂 Ag-Pd 电极于恒温油槽中的测试数据.

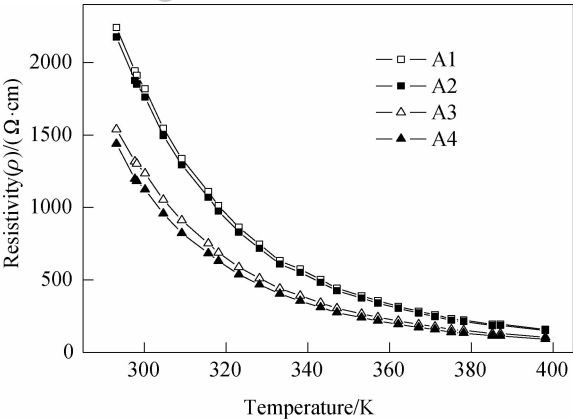


图 8 样品的电阻率-温度曲线

Fig. 8 Resistivity vs temperature plots of the samples

NTC 陶瓷的电导率可由下式计算^[13-14]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\sigma_0}{T} NC(1 - C) \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \tag{4}$$

$$\text{其中 } \sigma_0 = \frac{Ne^2 d^2 \nu_0}{k} \tag{5}$$

N 是晶胞中八面体电子可能出现的位置浓度, e 为一个电子电量, d 为电子在尖晶石内跳跃的距离, ν_0 是晶格振动的频率, k 为 Boltzmann 常数, C 为材料中可跳跃电子的浓度, 根据跳跃导电模型, 只有进入八面体中的变价金属离子才能参与导电, 即 C 为进入八面体中参与跳跃传导的离子浓度.

从(4)式中可看出样品的电导率与 $NC(1 - C)$ 成正比, 而

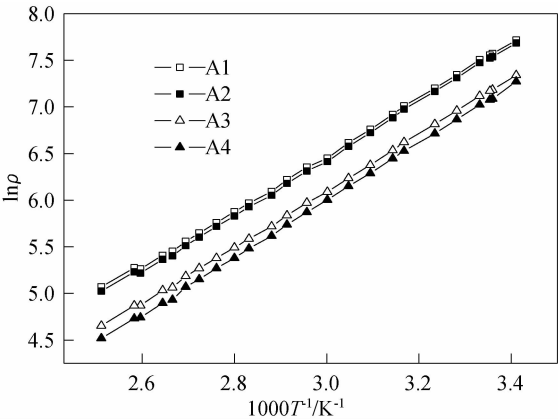


图 9 电阻率的对数随温度倒数的变化关系

Fig. 9 $\ln \rho$ vs $1/T$ plots of the samples

表 2 样品的电阻率、 $B_{25/50}$ 、激活能
Table 2 Resistivity, coefficient of temperature sensitivity, and activation energy for the samples

Samples	Resistivity/ ($\Omega \cdot \text{cm}, 25^\circ\text{C}$)	Resistivity/ ($\Omega \cdot \text{cm}, 50^\circ\text{C}$)	$B_{25/50}/\text{K}$	Slope ($\ln\rho \sim 1000/T$)	Activation energy ($\Delta E/\text{eV}$)
A1	1911	862	3068	3.0059	0.25903
A2	1852	830	3090	3.0245	0.26063
A3	1301	588	3062	3.0169	0.25998
A4	1183	538	3034	3.0728	0.26480

$$NC(1 - C) = \frac{[M_1][M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (6)$$

其中 $M_x(x = 1, 2)$ 为参与跳跃传导的导电离子, 1, 2 为该离子的不同价态.

Fe 元素为可变价金属, Fe^{3+} 的半径为 0.055nm, Mn^{3+} 的半径为 0.066nm, Fe^{2+} 的半径为 0.061nm, Mn^{4+} 的半径为 0.054nm, Fe 元素对应的离子与 Mn 元素相应价态的离子半径接近, 较容易被引入到八面体中. 同时它们具有类似的外层电子排布: Mn^{3+} 的基态电子组态为 $3d^4(t_{2g}^3e_g^1)$, t_{2g} 轨道有三个电子, e_g 轨道有一个电子. Mn^{4+} 的基态电子组态为 $3d^3(t_{2g}^3e_g^0)$, t_{2g} 轨道有三个电子, e_g 轨道无电子. Fe^{3+} 的 $3d$ 轨道有 5 个电子, 其基态电子组态有三种情况: (1) $3d^5(t_{2g}^3e_g^2)$; (2) $3d^5(t_{2g}^4e_g^1)$; (3) $3d^5(t_{2g}^5e_g^0)$. 如第二种情况 $3d^5(t_{2g}^4e_g^1)$ 最有利于 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} 之间产生电子跃迁. t_{2g} 轨道有四个电子, e_g 轨道只有一个电子. 这样, Mn^{3+} 的 e_g^1 (巡游电子) 就可跃迁到 Fe^{3+} 的 e_g 轨道上, 使 Mn^{3+} 变成 Mn^{4+} , 同时, 另一个 Fe^{3+} 的 e_g^1 立即跳跃到 Mn^{4+} , 电子在 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} 之间跳跃, 在 Mn^{3+} -O- Fe^{3+} -O- Mn^{4+} 之间形成了双交换作用^[15].

引入适量 Fe 元素后, 在原有 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 导电的基础上, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 也会进入八面体中参与导电, 形成 $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$ 或者 $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+}$ 的导电机构. 使得 $NC(1-C)$ 增大, 从而电导率增大, 电阻率减小. 这就是本研究中材料的电阻率比以往研究中小 2~3 个数量级的原因^[7, 8, 16-17].

以上结果显示, 在测试温区内, B 值均集中在 3000~3100K 之间. 可见烧结工艺对材料常数 B 影响较小. 但从 A1 到 A4, 样品的电阻率逐渐减小, 这是由于升降温速率小、在 840℃ 保温会提高相的转变效率, 有更多的 Fe^{2+} 、 Fe^3 进入八面体中参与导电, 导致电阻率减小; 同时对比 SEM 结果, 样品晶粒尺度越大, 电阻越小. 这是由于在 NTC 陶瓷材料中, 晶粒为半导体, 晶界成为电子散射中心^[7], 为高阻层, 晶界是承受电压的主要单位, 晶粒越小, 晶界越多, 样品的电阻率越大.

3 结论

采用共沉淀法制备 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ 多元系热敏电阻纳米粉体, 颗粒平均尺寸为 78.29nm, 最佳预烧温度为 750℃.

$\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ 纳米粉体成型后通过不同烧结工艺对比, 经 840℃ 保温烧结的样品成瓷较为致密, 颗粒尺寸在 2μm 左右, B 值在 3000~3100K 之间, 激活能在 0.26eV 左右, 阻温特性适合于 NTC 热敏电阻的测控温应用要求.

参考文献:

[1] Wang Z B, Zhao C H, Yang P H, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**(13):2833-2837.
[2] Metz R. *Journal of Materials Science*, 2000, **35**(18):4705-4711.
[3] Saha D, Das Sharma A, Sen A, et al. *Materials Letters*, 2002, **55**(6):403-406.
[4] Guillemet-Fritsch S, Salmi J, Sarrias J, et al. *Materials Research Bulletin*, 2004, **39**(12):1957-1965.
[5] 王恩信, 荆玉兰, 王鹏程, 等. 电子元件与材料, 1997, **16**(4):1-9.
[6] 贡长生, 张克立. 新型功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2001, **1**:132-136.
[7] Park K, Bang D Y. *Journal of Material Science*, 2003, **14**(2):81-87.
[8] Kanade S A, Puri V. *Materials Research Bulletin*, 2008, **43**(4):819-824.
[9] 王卫民. Mn-Co-Ni-O 基 NTC 热敏半导体陶瓷的低温烧结与电性能研究. 西安:西北工业大学博士论文, 2007.
[10] 李言荣, 恽正中. 电子材料导论. 北京: 清华大学出版社, 2001: 384-388.
[11] Buchanan R C. *Ceramic Materials for Electronics*, 3rd ED. Boca Raton: CRC press Inc., 2004: 323-430.
[12] 纪士东, 王春玲. 电子元件与材料, 2005, **24**(1):13-15.
[13] 郑翠红, 汪洋. 化工时刊, 2004, **1**(18):31-33.
[14] Kanade S A, Puri V. *Materials Letters*, 2006, **60**(11):1428-1431.
[15] 蔡之让, 童伟, 张贝, 等(CAI Zhi-Rang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, **1**(23):8-12
[16] Park K, Han I H. *Journal of Electroceramics* 2006, **17**(2/3/4):1079-1082.
[17] Kanade S A, Puri V. *Journal of Alloys Compounds*, 2009, **475**(1/2):352-355.