

# TiO<sub>2</sub> 对 Y 掺杂 PTCR 陶瓷材料性能的影响\*

王依琳 姚 尧 赵梅瑜 祝炳和  
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

本文对 TiO<sub>2</sub> 原料的晶型、颗粒状况和纯度对 Y<sup>3+</sup> 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 基 PTCR 材料的显微结构、电性能的影响作了探讨. 结果表明, TiO<sub>2</sub> 原料的晶型、颗粒大小和团聚状况都将影响到 PTCR 陶瓷的显微结构. TiO<sub>2</sub> 原料的晶型对 PTCR 陶瓷半导化过程有影响. 原料存在杂质和团聚, 将使 PTCR 陶瓷的电阻—温度特性变差.

关 键 词 PTCR 材料, TiO<sub>2</sub> 粉体, 晶型, 颗粒, 团聚体

## 1 引言

PTCR 陶瓷材料作为启动元件应用于冰箱压缩机中. 为适应冰箱压缩机的频繁启动, 这类 PTCR 材料较之作为恒温加热用的 PTCR 材料, 有着更为苛刻的要求. 具体表现在要求具有很强的耐电压冲击能力, 并且在一定强度的电场撤除后, 能使元件电阻尽快地恢复到居里点以下阻值. 即恢复时间尽可能小. 为满足这些性能要求, 用作启动器元件的 PTCR 材料, 不但需要良好的电阻温度特性, 且必须具有低的电压敏感性. 许多研究表明<sup>[1~3]</sup>, 材料显微结构的均匀性是获得高的电阻突变率和弱的电压效应的必要条件.

曾经有人指出, 高性能 PTCR 陶瓷的出现归结于高纯度原料的应用<sup>[4]</sup>. 也有人<sup>[5]</sup>就 TiO<sub>2</sub> 原料在 BaTiO<sub>3</sub> 合成反应中的影响作过研究, 证实了 BaTiO<sub>3</sub> 的生成及晶粒形貌直接受 TiO<sub>2</sub> 颗粒形状的制约. 因此, 合适的 TiO<sub>2</sub> 原料可以认为是获得具有良好显微结构及优良电性能的 PTCR 陶瓷元件的先决条件. 以前人们普遍认为, TiO<sub>2</sub> 晶型对 PTCR 陶瓷的显微结构及电性能的影响似乎不明显. 近几年, 随着人们对 TiO<sub>2</sub> 原料在 PTCR 材料制备中所起作用的认识不断深入, 人们已开始关注 TiO<sub>2</sub> 原料晶型的影响. 本文主要根据我们工作的结果, 对具有不同颗粒状况、分散性及晶型构成的 TiO<sub>2</sub> 在 PTCR 材料制备过程中对材料的烧结性能、显微结构及电性能造成差异的原因作一些探讨. 同时对 TiO<sub>2</sub> 团聚导致 PTCR 陶瓷电性能恶化的现象作一些分析.

## 2 实验过程

本工作采用通常的功能陶瓷制备方法. A、B、C 三种不同产地的 TiO<sub>2</sub> 原料的纯度、晶型和振实密度列于表 1. 它们的 X 光衍射图见图 1. 选用高纯度 BaCO<sub>3</sub>, 分析纯 SrCO<sub>3</sub>, 纯度为 99.9% 的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 按 Ba<sub>0.87</sub>Ca<sub>0.06</sub>Sr<sub>0.07</sub>Ti<sub>1.01</sub>O<sub>3</sub>+0.3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 式配成 BaTiO<sub>3</sub> 基料. 置于有机玻璃罐中, 加入两倍的玛瑙球及适量蒸馏水, 球磨 48h 后, 于 110°C 烘箱中烘干. 该混合物经 1150°C 煅烧 2h, 合成为 Y 掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 基料. A、B、C 三种不同 TiO<sub>2</sub> 原料合成产物的 X 光衍射图无明显差异, 均为钙钛矿相. 在三种 BaTiO<sub>3</sub> 基料中加入等量的烧结添加剂和 MnCO<sub>3</sub>, 用 ZrO<sub>2</sub> 球球磨 20h. 烘干后加入 6% 聚乙烯醇溶液, 压制成  $\phi 15 \times 3$ mm 的圆片. 样品均在空气中烧结. 烧结后样品两面覆 In-Ga 电极, 采用通常方法测试其电性能.

\* 1996 年 9 月 17 日收到初稿, 11 月 5 日收到修改稿

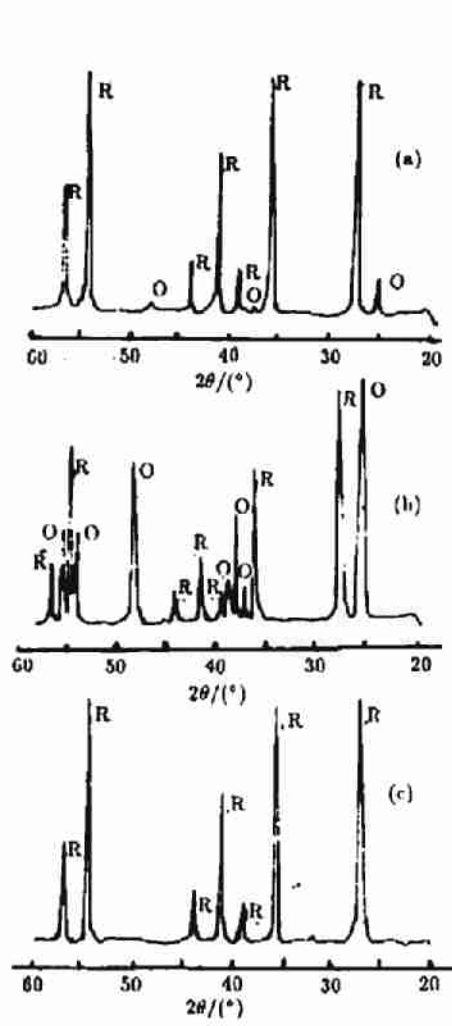


图 1 TiO<sub>2</sub> 原料的 X 光衍射图  
Fig.1 XRD patterns of different TiO<sub>2</sub> raw materials  
(R: Rutile, O: Octahedrite)

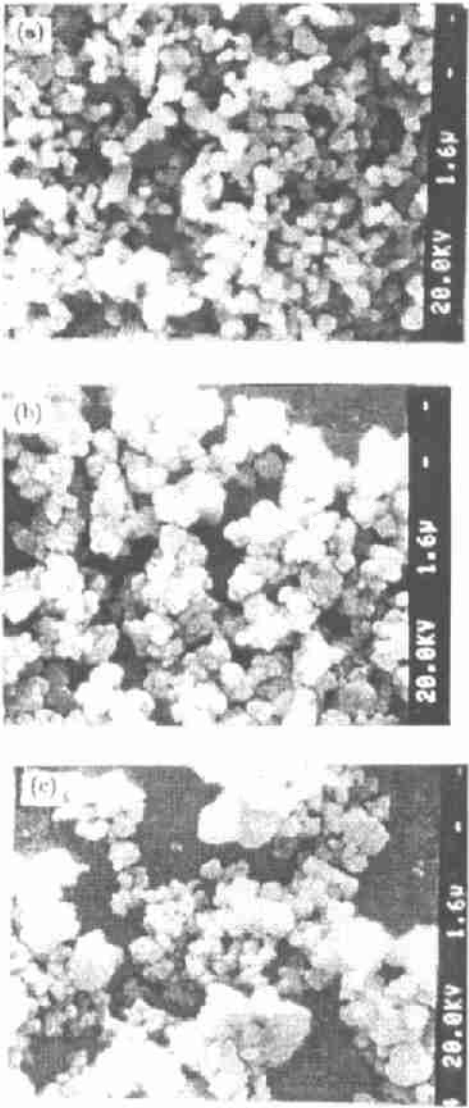


图 2 三种 TiO<sub>2</sub> 原料的 SEM 照片  
Fig.2 SEM photographs of three kinds of TiO<sub>2</sub> raw materials

表 1 不同 TiO<sub>2</sub> 粉料的特性  
Table 1 Characteristics of different TiO<sub>2</sub> powders

	Partical size/ $\mu\text{m}$	Polymorphic form	Purity/wt%	Tap density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
A	0.3~1	Rutile+Octahedrite	99.64	0.676
B	0.3~1.3	Octahedrite+Rutile	99.20	/
C	0.3~1.6	Rutile	99.24	1.613

用扫描电镜分别对三种 TiO<sub>2</sub> 和由其合成的 BaTiO<sub>3</sub> 基料的颗粒形貌进行观察. 拍摄了烧结后样品烧结表面的显微结构照片, 见图 2~4.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $\text{TiO}_2$ 原料对 Y 掺杂 PTCR 陶瓷显微结构的影响

从扫描电镜观察到的  $\text{TiO}_2$  原料的颗粒形貌 (图 2) 可以看出, A 原料分散性好, B、C 原料都有团聚, C 原料团聚尤为严重. A 原料的颗粒约在  $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$  之间, B 原料粒径为  $0.3 \sim 1.3 \mu\text{m}$ , C 原料  $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ , 且团聚尺寸  $> 2 \mu\text{m}$ . 比较 A、C 原料的振实密度, 发现它们的差异非常大, C 原料的振实密度是 A 原料的 2.39 倍. 由此可以认为, C 原料颗粒团聚很紧密, 粒径分布范围广. X 光衍射分析 (图 1) 结果显示, A 原料为金红石型夹杂少量锐钛矿型; B 原料为锐钛矿金红石混合相; C 原料为纯金红石型. 三种  $\text{TiO}_2$  原料所制备的 Y 掺杂  $\text{BaTiO}_3$  基固溶体的 X 光衍射图均显示典型的钙钛矿型结构, 它们的颗粒形貌见图 3. 从中可以看出, A~ $\text{BaTiO}_3$  基固溶体颗粒比较均匀, 约  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ . B~ $\text{BaTiO}_3$  基固溶体均匀性略差, 而 C~ $\text{BaTiO}_3$  基固溶体的颗粒大小差别较大, 约为  $0.7 \sim 2.5 \mu\text{m}$  之间. 显然  $\text{TiO}_2$  原料的颗粒状态直接影响到所生成的  $\text{BaTiO}_3$  基料的颗粒状态.

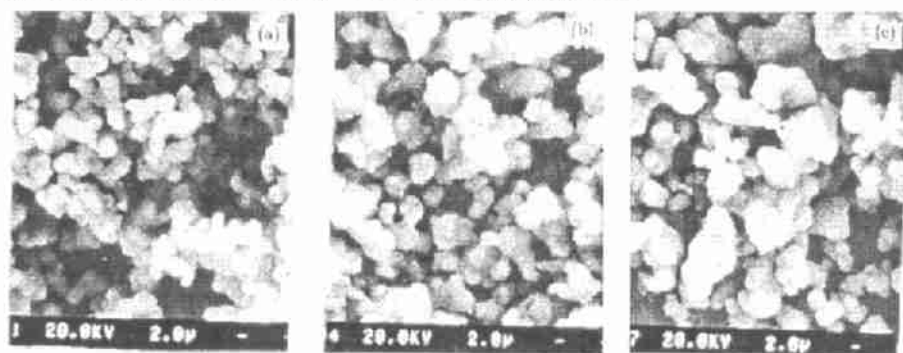


图 3 Y 掺杂  $(\text{BaSrCa})\text{TiO}_3$  粉料的 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs of  $(\text{BaSrCa})\text{TiO}_3$  powder doped with  $\text{Y}_2\text{O}_3$

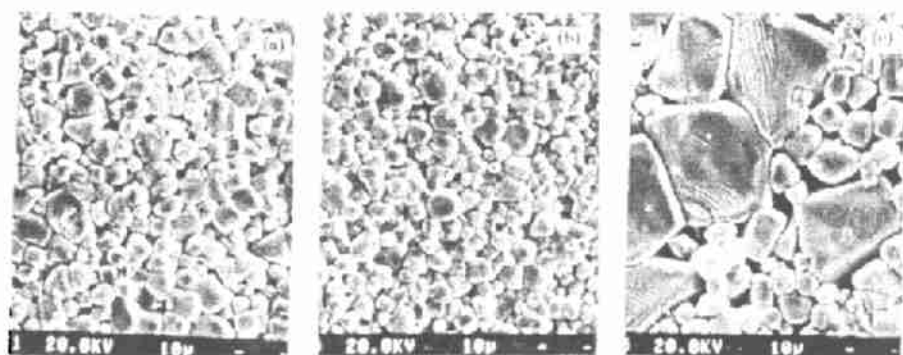


图 4  $1340^\circ\text{C}$  烧结的 PTCR 样品烧结表面的 SEM 照片

Fig.4 SEM photographs of as-fired surface of the PTCR samples sintered at  $1340^\circ\text{C}$

众所周知, PTCR 陶瓷材料的显微结构受多种因素的影响, 如原料、 $\text{BaTiO}_3$  基料的合成条件、第二相的组成、添加第二相的方式和烧结条件等. 图 4 所示为三种不同  $\text{TiO}_2$  在不同配方及工艺条件下制备的 PTCR 样品的烧结表面的扫描电镜照片. A 样品和 B 样品晶粒比较均匀, B 样品比 A 样品晶粒更细. C 样品则出现异常晶粒生长. 由此可见, PTCR 陶瓷的显微结构受  $\text{TiO}_2$  原料的影响非常明显.

造成三种样品显微结构差异的原因,可从以下两方面来解释.其一,  $\text{TiO}_2$  的原始颗粒团聚,使得添加物分布不易均匀,导致产生异常晶粒生长. PTCR 陶瓷的烧结是一种有液相参与的烧结过程.液相添加剂的引入一方面可吸附有害杂质,提高晶粒半导化程度,另一方面能在低于烧结温度时形成液相,促进传质,使晶粒均匀生长,提高致密化程度.如液相添加剂不能充分均匀分布,势必造成晶粒生长不均匀,以致出现异常晶粒生长.见图 4(c).其二,所采用的  $\text{TiO}_2$  原料晶型也是造成这种差异的一个重要原因.  $\text{TiO}_2$  有多种晶型,如板钛型、锐钛型和金红石型.用工业法合成制造的只能是锐钛型和金红石型.它们同属正方晶系,由氧八面体共棱的三维骨架组成.锐钛矿中的八面体共四棱,金红石中的八面体共二棱.由鲍林结晶化学原理可知,高价阳离子配位体中共棱数越多,结构就越不稳定.因此锐钛矿为不稳定晶型,高温时会转化为金红石.而金红石为全温区稳定相.稳定的晶型自由能处于较低状态,从活性看似金红石要低于锐钛矿.但从本实验结果看,在同样烧结条件下, A 样品烧结表面晶粒比 B 样品略大. A 样品电阻远低于 B 样品.由于 PTCR 材料的半导化过程是和烧结过程同步进行的,在相同配方、相同工艺条件下, A 样品半导化程度优于 B 样品,且比 B 样品易于烧结.由此看来,金红石为主相的 A 原料  $\text{TiO}_2$  制备的  $\text{BaTiO}_3$  基料比锐钛矿为主的 B 原料  $\text{TiO}_2$  制备的  $\text{BaTiO}_3$  基料活性高.在合成  $\text{BaTiO}_3$  基料的固相反应过程中,  $\text{Ba}^{2+}$  的扩散速率远大于  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  不断向  $\text{TiO}_2$  晶粒扩散,生成  $\text{BaTiO}_3$ .两种不同晶型、不同颗粒形态的  $\text{TiO}_2$  粉料,生成  $\text{BaTiO}_3$  基料的颗粒形态不同,活性也有差异.这种活性的差异除与  $\text{TiO}_2$  原料的颗粒度有关外,晶型的影响应该说是存在的,但很难单纯从晶型结构本身的角度来解释,很可能涉及到  $\text{TiO}_2$  的制造工艺.采用较先进工艺生产的金红石型  $\text{TiO}_2$  的活性可能要大于传统工艺生产的锐钛矿混合型  $\text{TiO}_2$ .此外,从 A、C 样品电阻远小于 B 样品的结果来看,采用金红石型  $\text{TiO}_2$  合成的  $\text{BaTiO}_3$  基料可能会使掺杂物  $\text{Y}^{3+}$  更易进入晶格取代 A 位的  $\text{Ba}^{2+}$ ,从而使半导化程度高于锐钛矿混合型  $\text{TiO}_2$  合成的  $\text{BaTiO}_3$  基料.

### 3.2 $\text{TiO}_2$ 原料对 PTCR 陶瓷电性能的影响

表 2 列出了三种样品的主要电性能指标. A、C 样品的电阻远低于 B 样品.如前所述,金红石为主相的  $\text{TiO}_2$  合成的  $\text{BaTiO}_3$  基料相对于锐钛矿为主相  $\text{TiO}_2$  合成的  $\text{BaTiO}_3$  基料来说,施主掺杂物  $\text{Y}^{3+}$  离子易于较均匀地进入晶格,取代 A 位的  $\text{Ba}^{2+}$ ,在烧结过程中半导化程度高.在显微结构比较均匀,不存在异常晶粒长大的情况下,显然半导化程度愈高愈有利于改善材料的电阻温度特性.

$\text{TiO}_2$  原料的纯度及颗粒状况对材料电阻温度特性、耐电压性能的影响亦很明显.图 5 所示为三种  $\text{TiO}_2$  所制备样品的电阻温度曲线.显然, A 样品性能优于 B、C 样品.从表 1 和图 2 可看出, A 原料纯度最高,而粒度最小,颗粒分散性良好. PTCR 材料电阻温度特性的优劣,取决于它是否具有薄的晶界层和高的晶界势垒.而原料中过多的杂质偏析于晶界层,势必会对晶界势垒产生一定的影响.这也是 B、C 样品电阻突变率不高的一个原因.

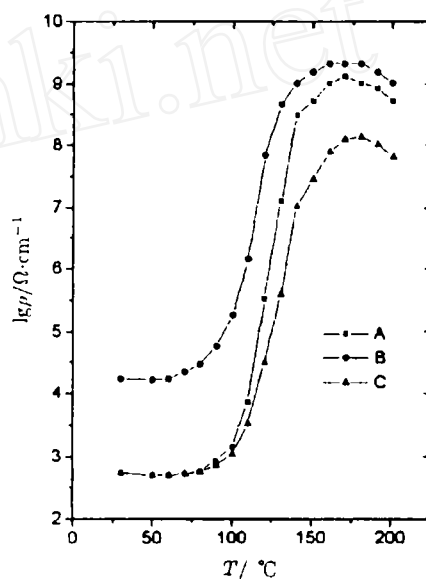


图 5 采用不同  $\text{TiO}_2$  原料制备的样品的 PTC 特性曲线

Fig.5 The curves of PTC characteristics for the samples with different  $\text{TiO}_2$

表 2 1350°C/1h 烧结的 PTCR 材料的电性能  
Table 2 Electric properties of the PTCR materials sintered at 1340°C for 1 h

	$R_{25^{\circ}\text{C}}/\Omega$	$\alpha/(\% \cdot ^{\circ}\text{C})$	Withstand voltage/V
A	105	30.15	>900
B	3300	23.56	>900
C	105	19.57	400

B、C 样品电阻温度特性差的另一个主要原因是 B、C 原料的团聚,使得各组份混合均匀度下降.各微区产生较大的成分波动,导致各微区相变温度不同<sup>[6]</sup>.而合成后 BaTiO<sub>3</sub> 基固溶体的团聚必然影响到添加物及受主杂质的均匀分布.这不仅对烧结过程中晶粒生长影响重大,而且直接影响晶界势垒的形成. PTC 效应是晶界效应,晶界组份不均匀必然导致晶界势垒高低存在较大差异,宏观上表现为 PTC 效应差.

#### 4 结论

1. TiO<sub>2</sub> 原料的晶型和颗粒形貌直接影响到 PTCR 陶瓷材料的显微结构.
2. 采用金红石相为主的 TiO<sub>2</sub> 原料可使 PTCR 陶瓷材料的半导化程度提高.
3. TiO<sub>2</sub> 原料的团聚现象是 PTC 效应难以提高的症结所在.

#### 参 考 文 献

- 1 Abicht H P, Langhammer H T, Felgner K H. *J. Mater. Sci.*, 1991, 26 (9): 2337.
- 2 特公昭 43-25545.
- 3 祝炳和. 中国硅酸盐学会论文集, 1992. 404.
- 4 James G. Fagan, Vasantha R.W. Amarakoon. *Am. Ceramic Soc. Bull.*, 1993, 72 (2): 69.
- 5 Beanger A, et al, *J. Mater. Sci.*, 1983, 18 (10): 3041.
- 6 周东祥, 龚树萍. PTC 材料及应用. 武汉: 华中理工大学出版社, 1991. 80.

### The Effect of TiO<sub>2</sub> on the Properties of PTCR Ceramics Doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

WANG Yilin YAO Yao ZHAO Meiyu ZHU Binghe

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

#### Abstract

This paper discussed the effects of polymorphic form, purity and particle-size and agglomeration of TiO<sub>2</sub> powders on microstructure and electric properties of PTCR ceramics based on Y-doped BaTiO<sub>3</sub>. The results show that, microstructures of PTCR ceramics are influenced by polymorphic form, particle-size of the TiO<sub>2</sub> powders. The semiconducting process of PTCR ceramics is also influenced by polymorphic form of TiO<sub>2</sub>. The impurity and agglomeration of raw materials will lead to degradation of PTC effect for the ceramics materials.

**Key words** PTCR materials, TiO<sub>2</sub> powders, polymorphic form, particle, agglomeration