

А. Н. Мурашкевич, профессор; С. В. Костомаров, вед. инженер;  
Т. В. Тарасевич, студентка; Т. А. Паксеваткина, студентка; Н. С. Кудрявец, студентка

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЗИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

The objective of this study is production of ceramic material for posistors, using different sources  $\text{SiO}_2$ : deposited mesoporous  $\text{SiO}_2$  and film-formative solution which is production residue of liquid-crystal indicators.

### Введение

Терморезисторы с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС) или позисторы широко используются в настоящее время для решения самых разнообразных задач: тепловой защиты обмоток электродвигателей, термических токовых ограничителей, размагничивания масок телевизоров цветного изображения, температурной сигнализации саморегулирующихся термостатов, нагрева с автоматической стабилизацией температуры.

Чрезвычайно интенсивно развивается использование позисторов в бытовой технике. Это вполне самостоятельное направление их применения не только определяет специфические требования к параметрам самих позисторов, но и обуславливает разработку комплексных узлов (блоков), реализующих функциональные возможности позисторов применительно к конкретным бытовым приборам.

По виду температурной кривой сопротивления позисторы делятся на два типа: с плавным изменением  $R(T)$  в довольно широком ( $-50...+100^\circ\text{C}$ ) интервале температур и с резким скачком  $R(T)$  в сравнительно узком (несколько десятков градусов) температурном диапазоне. Материалы 1-го типа используются в температурных датчиках, в схемах стабилизации температуры и регуляторах мощности. Материалы 2-го типа применяются преимущественно в датчиках температурной сигнализации, бесконтактных реле для защиты от перегрева [1].

Области применений позисторной керамики определяются также статическими (зависимость силы тока от напряжения) и динамическими (зависимость силы тока от времени) характеристиками. Позисторы с плавным изменением  $R(T)$  или комбинация последовательно соединенного постоянного сопротивления и позистора с резким скачком  $R(T)$  имеют вольт-амперные характеристики (ВАХ) насыщенного типа (рис. 1, кривая 1), что необходимо при проектировании схем стабилизации напряжения и тока. Позисторы с резким ростом  $R(T)$ , имеющие ВАХ спадающего типа, применяются в нагревателях, термостатах, схемах защиты от

токовых перегрузок, уровнемерах. Вольт-амперные характеристики позистора свидетельствуют об ограничении тока в нем в области рабочих напряжений. Учет динамических характеристик позисторной керамики необходим при разработке устройств временной задержки.

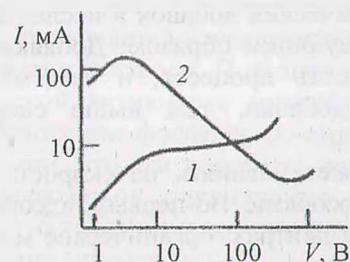


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики позисторной керамики: 1 — насыщенного типа; 2 — спадающего типа [1]

Технологию позисторной керамики можно отнести к разряду «тонкой» химической технологии, что предопределяет достаточно жесткие требования по остаточному содержанию примесей в исходном сырье, выбору материалов оборудования и точности поддержания технологического режима.

Шихта для позисторов включает ряд компонентов: активный диэлектрик, легирующие добавки, сообщающие материалу полупроводниковые свойства, минерализаторы, облегчающие процесс спекания и улучшающие электрофизические параметры позисторов.

Процесс обжига керамики на основе титаната бария оказывает сильное влияние на ее характеристики. В ходе этого процесса происходит уплотнение керамики, наблюдается рост зерен и проводимости, а также явление вторичного окисления на границах зерен [2]. Для того чтобы сдерживать рост зерен и ускорить уплотнение керамики, применяют спекание в присутствии жидкой фазы, вводя добавки:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , АСТ (смесь оксидов алюминия, кремния и титана), ВРС (смесь оксидов бора, свинца и кремния). Они выполняют также функцию «собирателя» посторонних примесей, способствуя тем самым стабилизации свойств керамики, что важно при массовом производстве.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния природы кремнийсодержащего компонента на свойства позисторной керамики.

### Методика эксперимента

При исследовании влияния морфологии порошков диоксида кремния на электрофизические свойства и микроструктуру позисторной керамики состава

$100(\text{Ba}_{0,86}\text{Sr}_{0,14})\text{TiO}_3 + x/2\text{Y}_2\text{O}_3 + 0,1\text{MnO} + 2,5\text{SiO}_2$   
где  $x = 0,76-0,82$ , использованы следующие разновидности кремнеземсодержащего компонента:

- а) аэросил ( $S_{\text{уд}} = 380 \text{ м}^2/\text{г}$ );
- б) коммерческий порошок  $\text{SiO}_2$ , осажденный из раствора силиката натрия ( $S_{\text{уд}} = 25 \text{ м}^2/\text{г}$ );
- в) мезопористый  $\text{SiO}_2$  ( $S_{\text{уд}} = 621 \text{ м}^2/\text{г}$ ), получаемый из отработанной пленкообразующей композиции согласно [3];
- г) отработанная пленкообразующая композиция производства жидкокристаллических индикаторов (ЖКИ), где в качестве кремнеземсодержащего компонента выступает частично гидролизированный тетраэтоксисилан;
- д) добавка АСТ ( $1/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3/4\text{SiO}_2 \cdot 1/4\text{TiO}_2$ ), синтезированная золь-гель методом.

Получение образцов позисторов защитного типа осуществляли в цехе позисторной керамики Витебского ПО «Монолит».

Использовали титанат бария с молярным отношением  $\text{BaO}/\text{TiO}_2 = 0,998$ , полученный при  $T = 1000^\circ\text{C}$  из титанилоксалата бария, осажденного методом Клабо.

Титанат стронция получен методом твердофазного синтеза из  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  при  $T = 1000^\circ\text{C}$  в течение 4 ч в туннельной электропечи. Продукт синтеза подвергали сухому помолу до размера частиц 1 мкм.

Все исходные материалы имели степень чистоты не менее 99,5–99,8%, процессы смешения и помола исключали попадание посторонних примесей.

*Приготовление шихты I.* «Сухое» смешение титаната бария, титаната стронция и диоксида кремния (аэросил) проводили в барабанной мельнице в течение 15 ч. Для ускорения помола добавляли этиловый спирт в количестве, равном 0,15% от массы сухих компонентов.

*Приготовление шихты II.* Проводили «мокрое» смешение шихты I с водными растворами  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в барабанной мельнице в течение 20 ч. Избыток влаги отжимали на нутч-филтре, а затем сушили при  $T = 120-150^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

*Приготовление шихт III (рис. 4, а, б, в) и IV* осуществляли в лабораторных условиях. К за-

данному количеству  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  добавляли кремнийорганический раствор из расчета содержания 0,76 мол.%  $\text{SiO}_2$  III (рис. 4, а), либо АСТ добавку из расчета на такое же количество  $\text{SiO}_2$  III (рис. 4, б). Образец III (рис. 4, в) готовили аналогично III (рис. 4, б), только с введением легирующей добавки – раствора  $\text{YCl}_3$ . Полученные суспензии перемешивали в течение 0,5 ч, затем сушили при  $100^\circ\text{C}$  и прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4-х ч.

*Приготовление шихты IV.* В кремнийорганическую композицию добавляли раствор хлорида иттрия, затем вводили раствор сульфата марганца, затем карбонат аммония. Смесь перемешивали в течение 15 мин. Полученную добавку смешивали с порошками  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  аналогично шихте II.

При приготовлении пресс-порошка шихту позисторного материала перемешивали со связкой – 10%-ным раствором поливинилового спирта (ПВС) в смесителе в соотношении материал : раствор ПВС = 100:13 в течение 30 мин. Гранулирование формовочной смеси осуществляли на установке протирки, а затем сушили на воздухе в течение  $\approx 15$  ч до остаточной влажности 3–5% при температуре окружающей среды в помещении  $18-28^\circ\text{C}$ , влажности 40–90%.

Прессование заготовок позисторов проводили на прессе при давлении  $12-50 \text{ кг}/\text{см}^2$  в зависимости от массы и размера изделий, обжиг – в окислительной среде в электропечи «Синтез» при максимальной температуре ( $1285-1320^\circ\text{C}$ ) по режиму спекания изделий действующего производства позисторов на Витебском ПО «Монолит».

Микроструктуру поверхности спеченных образцов позисторов изучали с помощью растрового электронного микроскопа марки JEOL JSM-5610 LV. Средний размер зерен керамики определяли методом случайных сечений. Удельную поверхность кремнеземов определяли методом тепловой десорбции азота.

Удельное сопротивление керамики в интервале температур  $25-280^\circ\text{C}$  и ВАХ измеряли в соответствии с рекомендациями международного электротехнического комитета.

### Обсуждение результатов

У полученных образцов определены: величины сопротивления, пробивного напряжения, температурная зависимость сопротивления. Позисторный эффект наблюдался у всех образцов, причем, как видно из рис. 2, керамика с мезопористым и осажденным диоксидом кремния отличалась от керамики с аэросилом несколько большей величиной позисторного эффекта.

Сопrotивление ( $R$ ) и пробивное напряжение ( $U_{\text{проб}}$ ) позисторной керамики с добавкой диоксида кремния

Аэросил		Мезопористый SiO <sub>2</sub>		Осажденный SiO <sub>2</sub>	
$R$ , Ом	$U_{\text{проб}}$ , В	$R$ , Ом	$U_{\text{проб}}$ , В	$R$ , Ом	$U_{\text{проб}}$ , В
14,4	190	14,6	300	15,6	290
15,1	195	15,3	290	18,0	280
15,6	200	16,0	300	18,4	290
15,5	205	17,2	300	18,9	310
16,4	210	18,2	300	19,0	310
19,1	270	18,7	310	20,6	300
18,3	230	18,7	310	21,3	300
23,1	230	—	—	—	—
$R_{\text{ср}} =$ $= 17,2 \pm 1,9$	$U_{\text{проб. ср}} =$ $= 216 \pm 18$	$R_{\text{ср}} =$ $= 17,0 \pm 1,2$	$U_{\text{проб. ср}} =$ $= 301 \pm 5$	$R_{\text{ср}} =$ $= 18,8 \pm 1,3$	$U_{\text{проб. ср}} =$ $= 297 \pm 8$

Для всех образцов, представленных в табл. 1, характерно пробивное напряжение 220–300 В вместо ожидаемых 350 В, что, скорее всего, связано с особенностями свойств используемого основного компонента – титаната бария, поскольку проверка пористости керамики на данном этапе показала, что она не превышает 0,2–1,8%. В этой связи следует отметить необходимость совершенствования методики аттестации порошков активных диэлектриков для повышения воспроизводимости конечных параметров позисторной керамики.

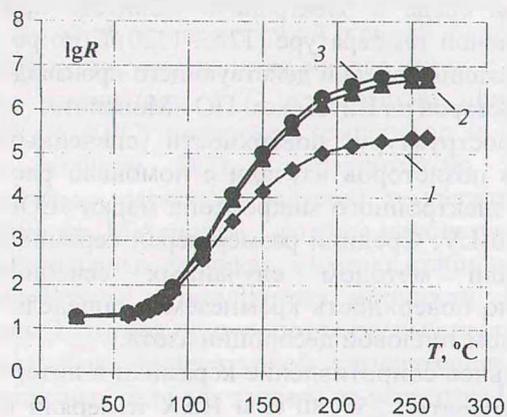


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления позисторов с диоксидом кремния различных модификаций: 1 – аэросил; 2 – осажденный SiO<sub>2</sub>; 3 – мезопористый SiO<sub>2</sub>

Результаты исследования структурных и электрофизических свойств второй серии образцов позисторной керамики приведены на рис. 3–5.

Для данной серии образцов значения пробивного напряжения составили 380–520 В, что удовлетворяет требованиям технической документации на соответствующий тип позистора.

Известно, что технология позисторов является многостадийной и сложной. Так, например, на Витебском ПО «Монолит» только приготовление

шихты позисторного порошка при наличии готовых компонентов включает 4–5 стадий и длится 35–40 ч.

Получение шихты IV осуществляли путем одностадийного смешения компонентов с последующим «мокрым» усреднением состава, что позволило заметно сократить продолжительность технологического процесса при сохранении свойств позисторной керамики.

Замена аэросила на кремнийорганическую композицию, где размер коллоидных частиц SiO<sub>2</sub> составлял 1–10 нм, способствовала более равномерному распределению минерализатора в шихте.

Помимо развитой удельной поверхности, обусловленной малым размером частиц, аэросил характеризуется высокой степенью чистоты и в силу специфики способа получения высокой стоимостью и пылимостью, что требует соблюдения определенных мер предосторожности при работе. У других разновидностей осажденного кремнезема высокая удельная поверхность обусловлена наличием пористости, у них большие размеры агрегатов первичных частиц, однако они более доступны.

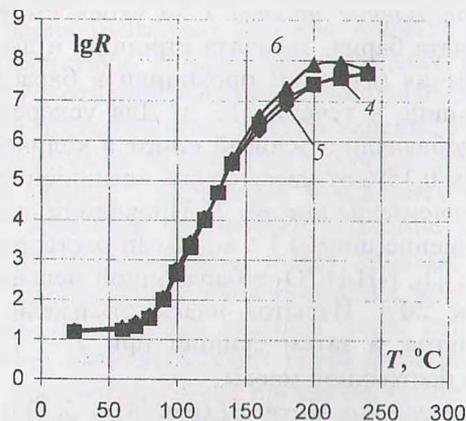


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления 2-й серии образцов позисторов: 4 – шихта II; 5 – шихта III; 6 – шихта IV

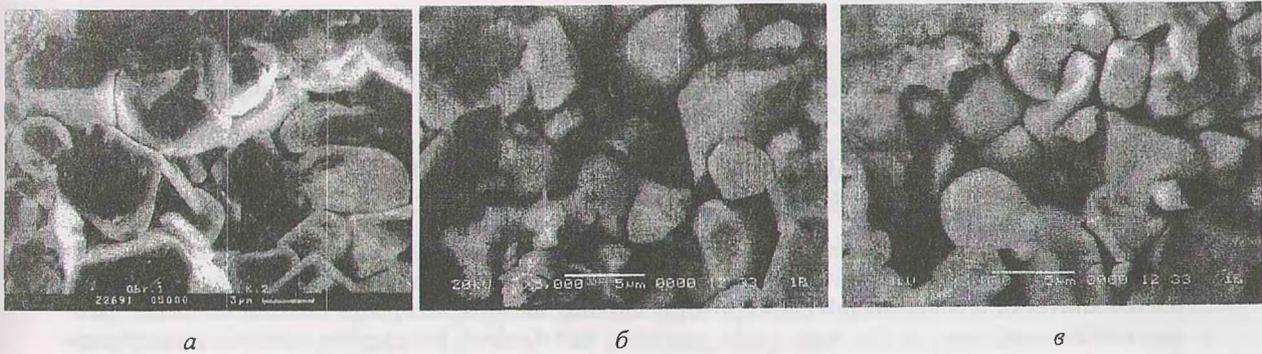


Рис. 4. Микроструктура образцов позисторов: а – № 4; б – № 5; в – № 6

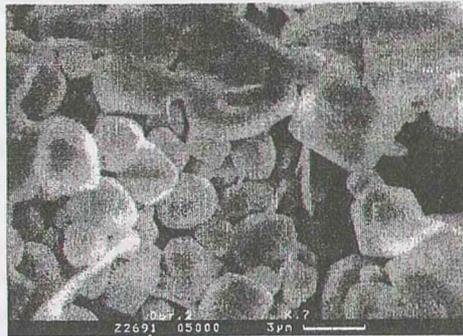


Рис. 5. Микроструктура образцов позисторной керамики с AST добавкой

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 4), исследованные образцы имеют примерно одинаковый средний размер зерна, равный 6 мкм, и представляют собой плотно спеченную керамику. На рис. 5 представлена микроструктура позисторной керамики с AST добавкой. В данном случае получилась более мелкозернистая керамика со средним размером зерна, равным 3 мкм. Это, возможно, обусловлено избыточным содержанием жидкой фазы в процессе спекания керамики.

В заключение следует отметить, что выполненные исследования свидетельствуют о возможности расширения сырьевой базы кремнеземсодержащих минерализаторов позисторной керамики.

## Литература

1. Политова Е. Д. Позисторная керамика: технология, модели, применение // Электрон. пром-сть – 1989. – Т. 2, № 3. – С. 284–288.
2. Jung-Kun Lee, Jong-Sung Park. Role of liquid phase in PTCR characteristics of  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 85, № 5. – P. 1173–1179.
3. Мурашкевич А. Н., Вашина В. Г., Жарский И. М. Особенности формирования текстурных характеристик ксерогелей  $\text{SiO}_2$  из отработанной пленкообразующей композиции // Журн. прикладной химии. – 2003. – Т. 76, Вып. 7. – С. 1071–1076.

Электродкинетические параметры иридиево-титанового электрода

Раствор	$a$ , В ( $\pm 0,005$ )	$b$ , В ( $\pm 0,005$ )	$j_0$ , А/см <sup>2</sup>
0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,755	0,117	$3,2 \cdot 10^{-7}$
0,5 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,933	0,133	$1 \cdot 10^{-10}$
1М NaOH	0,81	0,096	$5 \cdot 10^{-9}$
1 М НСl	0,722	0,082	$9,7 \cdot 10^{-7}$
1 М NaCl	0,908	0,118	$4,5 \cdot 10^{-10}$

Из поляризационных кривых иридиево-титанового электрода в различных средах (рис. 2) и значений электродкинетических параметров (табл. 2) следует, что наибольшую электрокаталитическую активность иридиево-титановые электроды проявляют в реакции выделения хлора в кислой среде, а наименьшую – в реакции выделения кислорода в нейтральной среде. При этом величины перенапряжения реакций выделения хлора и кислорода в нейтральной среде отличаются незначительно (на 10–20 мВ), а в кислой – на 50–70 мВ.

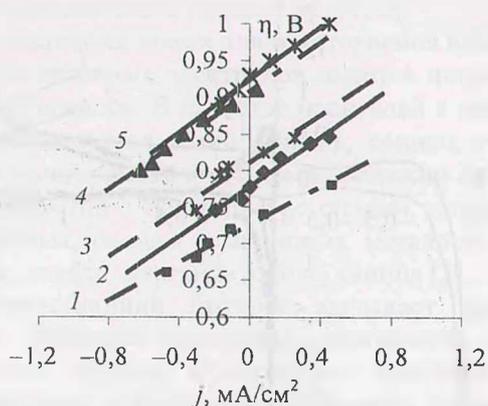
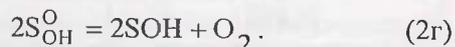
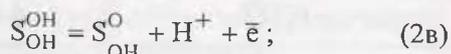
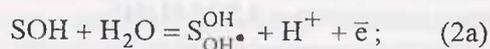


Рис. 3. Поляризационные кривые иридиево-титанового электрода в полулогарифмических координатах: 1 – в 1 М НСl; 2 – в 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – в 1 М NaOH; 4 – в 1 М NaCl; 5 – в 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

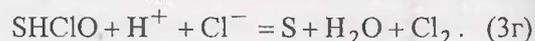
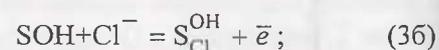
Согласно [5], процесс выделения кислорода на электродах, модифицированных оксидами благородных металлов, может быть описан следующей схемой (S – активный центр на поверхности электрода):



Для приведенного механизма реакции стадия (2б) соответствует процессу перегруппи-

ровки нестабильного интермедиата  $\text{S}_{\text{OH}}^{\text{OH}\cdot}$  перед дальнейшим окислением [5].

Процесс выделения хлора можно представить следующей схемой [6]:



Значение тафельского коэффициента  $b$ , равное  $\sim 0,12$  В, соответствует замедленной стадии (2a) для процесса выделения кислорода и (3a) для процесса выделения хлора. Полученные кинетические закономерности в целом согласуются с известными закономерностями [5, 6].

### Литература

- Небурчилова Е. Б., Касаткин Э. В. Иридиево-титановые текстурированные электроды // Электрохимия. – 2000. – № 12. – С. 1448–1456.
- Городецкий В. В., Небурчилов В. А. Титановые аноды с активным покрытием на основе оксидов иридия // Электрохимия. – 2003. – № 10. – С. 1243–1256.
- Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – С. 140–148.
- Великанова И. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М., Иванова Н. П. Синтез и исследование электрохимических свойств иридиево-титановых электродов // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – Мн. 2005. – Вып. XIII. – С. 32–33.
- Кузнецов В. В., Чепелева С. А., Гольдин М. М., Кудрявцев В. Н. Особенности кинетики выделения кислорода на  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_{2+x}$ -анодах с подслоем оксидов иридия и платины // Электрохимия. – 2005. – № 9. – С. 1051–1058.
- Евдокимов С. В. Кинетика выделения-ионизации хлора на  $\text{IrO}_2$  // Электрохимия. – 2000. – № 5. – С. 558–563.