

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

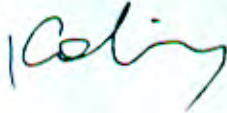
№ 76005

ПОЗИСТОРНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ БАРИЮ-
ЛІТІЮ-ВІСМУТУ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи
і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні
моделі 25.12.2012.

Голова Державної служби
інтелектуальної власності України

 М.В. Ковіня





УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **76005** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
H01C 7/02 (2006.01)
C04B 35/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	u 2012 05496	(72) Винахідник(и): Білоус Анатолій Григорович (UA), В'юнов Олег Іванович (UA), Плутенко Тетяна Олександрівна (UA)
(22) Дата подання заявки:	03.05.2012	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ, пр. Палладіна, 32/34, м. Київ, 03680 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	25.12.2012	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.12.2012, Бюл.№ 24	

(54) ПОЗИСТОРНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ БАРІЮ-ЛІТІЮ-ВІСМУТУ

(57) Реферат:

Позисторний матеріал на основі титанату барію-літію-вісмуту включає BaO, Bi₂O₃, Li₂O і TiO₂.

UA 76005 U

Корисна модель належить до розробки функціональних напівпровідникових матеріалів на основі титанату барію, які проявляють ефект позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) при температурах вище 120 °С і може бути використана при виготовленні датчиків температур, саморегульованих нагрівачів та обмежувачів струму [1, 2].

Позисторні матеріали проявляють ефект ПТКО при температурі фазового переходу. Для створення нагрівних елементів для дизельних двигунів необхідні позисторні матеріали, які характеризуються високими температурами Кюрі (120-160 °С) і мають відносно низькі значення опорів при кімнатній температурі ($\rho_{20\text{ °C}} \sim 10^2$ Ом·см). Крім того, позисторні матеріали повинні мати високу щільність кераміки для гарної відтворюваності результатів.

Серед відомих високотемпературних позисторних матеріалів, тверді розчини системи $(1-x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ проявляють ефект ПТКО при температурах вище 120 °С (аналог) [3]. При температурах спікання 1200-1300 °С в атмосфері повітря такі матеріали мають питомий опір при кімнатній температурі $\rho_{20\text{ °C}} \approx 10^2$ Ом·см. Ефект ПТКО в даній системі матеріалів проявляється при температурах 160-270 °С. при цьому кратність зміни опору складає біля 3 порядків. Недоліком таких матеріалів є наявність токсичного свинцю, який є забороненим для використання на практиці [4].

Найбільш близьким по технічній суті і досягнутим результатам до корисної моделі, яка заявляється, є напівпровідниковий безсвинцевий матеріал на основі твердих розчинів $(1-x)\text{BaTiO}_{3-x}\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (найближчий аналог) [5, 6, 7]. Матеріали даної системи з $0 \leq x \leq 0,5$ проявляють ефект ПТКО в температурному інтервалі 120-220 °С. Основним недоліком матеріалів на основі $(1-x)\text{BaTiO}_{3-x}\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ є відносно високі значення опорів при кімнатній температурі ($\rho_{20\text{ °C}} \geq 200$ Ом см). Крім того, такі матеріали мають високі значення температур спікання (≥ 1300 °С), що призводить до великих втрат легких сполук натрію та вісмуту і, як наслідок, зменшується відтворюваність властивостей в зразках однієї партії.

В основу корисної моделі поставлена задача одержати низькоомний ($\rho_{20\text{ °C}} \leq 150$ Ом см) безсвинцевий матеріал в якому ефект ПТКО проявляється при 130-160 °С (відповідно, з робочою температурою 130-160 °С), з кратністю зміни опору в області ПТКО не менше 2-3 порядків. Поставлена задача досягається заміною іонів натрію на іони літію в системі $(1-x)\text{BaTiO}_{3-x}\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ та спіканням матеріалу у відновній атмосфері.

Спікання у відновній атмосфері дозволяє отримати матеріали з напівпровідниковими властивостями. Заміна іонів натрію на іони літію в системі $(1-x)\text{BaTiO}_{3-x}\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ призводить до зниження питомого опору при кімнатній температурі. Використання попередньо приготованого оксалатним методом титанату барію при синтезі матеріалів системи $(1-x)\text{BaTiO}_{3-x}\text{Li}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ дозволяє знизити температуру спікання матеріалів і перешкоджає великим втратам летких сполук.

Завдяки запропонованому складу кераміки на основі системи $(1-x)\text{BaTiO}_{3-x}\text{Li}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ можна одержати нові функціональні низькоомні матеріали ($\rho_{20\text{ °C}} \approx 10^2$ Ом см), в яких ефект ПТКО проявляється при 130-160 °С, з високою кратністю зміни опору.

Для приготування BaTiO_3 оксалатним методом використовують TiCl_4 , BaCl_2 і $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ кваліфікації "х.ч.". Водні розчини BaCl_2 і TiCl_4 змішують, після чого при безперервному перемішуванні додають в розчин щавлевої кислоти. Розчин доводять до кипіння і залишають на 2 години відстоюватися. Після чого білий осад, що утворився $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ відфільтровують і ретельно промивають дистильованою водою. Осад висушують при 150 °С протягом 2х годин. BaTiO_3 отримують прожарюванням $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при температурах ≥ 800 °С протягом 2х годин. На другому етапі синтезу для отримання позисторних матеріалів системи $(1-x)\text{BaTiO}_{3-x}\text{Li}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ до приготовленого BaTiO_3 додають Li_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 кваліфікації "ос.ч.". Після чого порошки змішують протягом 4х годин у присутності етанолу в кульовому млині. Термообробку зразків проводять в температурному інтервалі 800-870 °С протягом 4-х годин. Порошки після термообробки пресують з використанням полівінілового спирту в таблетки (10 мм в діаметрі і 2 мм товщиною) при тиску 150 МПа. Спікання проводять в потоці суміші газів N_2/H_2 (99,5:0,5) в температурному інтервалі 1100-1260 °С з подальшим окисленням в повітряній атмосфері при 700 °С. Швидкості нагріву і охолодження для всіх зразків становлять 300 °С/год. На поверхні зразків наносять алюмінієві електроди.

Фазовий склад визначають методом рентгенофазового аналізу (РФА) з використанням ДРОН-4-07 (Cu K α випромінювання, 40 кВ, 20 мА). Дифрактограми отримують в діапазоні $2\theta=10-150^\circ$ з розміром кроку $\Delta 2\theta=0,02^\circ$ та часом зйомки 10 сек. на точку. Вивчення температурної залежності електричного опору зразків в діапазоні температур від 20 до 500 °С проводять методом комплексного імпедансу. Дані імпедансометричних досліджень отримують за допомогою 1260 Impedance / Gain-phase Analyzer (Solartron Analytical) в діапазоні від 1 Гц до 1 МГц.

У таблиці приведено склади позисторних матеріалів та їх електрофізичні властивості. Як видно з таблиці, матеріали системи $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Li}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ в концентраційному інтервалі $(0,08 \leq x \leq 0,2)$, який заявляється, демонструють високі температури Кюрі ($T_c = 135\text{-}165^\circ\text{C}$) одночасно з низькими значеннями опору при кімнатній температурі ($\rho_{20^\circ\text{C}} = 80\text{-}132 \text{ Ом см}$). Дані матеріали мають відносно невисокі температури спікання ($T_{\text{сп}} = 1170\text{-}1255^\circ\text{C}$) та характеризуються високою кратністю зміни опору ($\lg(\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}) = 2,5\text{-}4$). В той же час при $x < 0,08$ збільшення питомого опору при кімнатній температурі супроводжується зниженням температури Кюрі. При $x > 0,2$ величина $\rho_{20^\circ\text{C}}$ збільшується порівняно із заявленим матеріалом. Таким чином, параметри матеріалів на основі $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Li}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ при $x < 0,08$ та $x > 0,2$ не відповідають вимогам до високотемпературних позисторних нагрівних елементів.

Таблиця

Електрофізичні властивості позисторних матеріалів системи $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Li}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

№	x	Хімічний склад. %мас.				Електрофізичні властивості			T _{сп} , °C	Примітка
		BaO	Bi ₂ O ₃	Li ₂ O	TiO ₂	T _c , °C	$\rho_{20^\circ\text{C}}$, Ом см	Lg ($\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$)		
1.	0,05	62,86	2,51	0,16	34,47	125	107	2,47	1280	В таблиці виділені строки, що відповідають заявленому матеріалу
2.	0,06	62,27	3,02	0,19	34,52	125	93	2,34	1275	
3.	0,07	61,69	3,53	0,22	34,56	127	85	2,26	1260	
4.	0,08	61,10	4,04	0,26	34,60	135	80	2,48	1255	
5.	0,1	59,93	5,06	0,32	34,69	140	108	4,01	1240	
6.	0,15	56,96	7,64	0,49	34,91	150	113	2,77	1210	
7.	0,2	53,95	10,25	0,66	35,14	165	132	3,56	1170	
8.	0,25	50,91	12,89	0,83	35,37	165	173	1,19	1130	
9.	0,3	47,83	15,57	1,00	35,60	135	209	2,83	1100	
10.	0,35	44,71	18,29	1,17	35,83	130	420	3,12	1060	
11.	0,4	41,54	21,04	1,35	36,07	120	300	0,69	1020	

Джерела інформації:

1. Окадзаки К. Полупроводники на основе титаната бария. М.: Энергоиздат, 1982. 328 с.
2. Шефтель И.Г. Терморезисторы. М.: Наука, 1973. 416 с.
3. Янчевский О. З... Вьюнов О. И., Белоус А. Г. Получение полупроводниковой керамики на основе титаната бария-свинца с использованием легкоплавких стекол и ее свойства // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 6. С. 761-768.
4. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official J. European Union.-2003. - L 37. -P. 19-23.
5. Takecla 11... Aoto W., Shiosaki T. BaTiO₃-(Bi, 1/2Na_{1/2})TiO₃, solid-solution semiconducting ceramics with T_c>130 °C. // Applied Physics Letters. 2005. V. 87. P. 102104.
6. Liu M., Yang D., Qu Y. Effect of sintering procedure on the resistivity of (1-x)BaTiO₃-x(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃ ceramics. // Journal of Alloys and Compounds. 2010. V. 508. P. 559-564.
7. Yang L., Zhu X., Li L., Jiang W., Zhou X. Study on the effects of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ content on the Curie temperature of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ PTCR ceramics. // Materials Science Forum. 2011. V. 687. P. 411-415.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Позисторний матеріал на основі титанату барію-літію-вісмуту, який включає BaO, Bi₂O₃, Li₂O і TiO₂, який **відрізняється** тим, що для зниження питомого опору при кімнатній температурі барій частково заміщений іонами літію та вісмуту у співвідношенні відповідно до формули $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Li}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ при такому співвідношенні компонентів (мас. %):

Li ₂ O	0,26-0,66
Bi ₂ O ₃	4,04-10,25
TiO ₂	35,14-34,60
BaO	53,95-61,10.

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601