



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **81649** (13) **U**
(51) МПК (2013.01)
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 14850	(72) Винахідник(и): Плутенко Тетяна Олександрівна (UA), В'юнов Олег Іванович (UA), Білоус Анатолій Григорович (UA)
(22) Дата подання заявки: 24.12.2012	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.07.2013	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ, пр. Палладіна, 32/34, м. Київ, 03680 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2013, Бюл.№ 13	

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

(57) Реферат:

Позисторний матеріал на основі титанату барію-натрію-вісмуту включає попередньо приготований оксалатним методом титанат барію.

UA 81649 U

Корисна модель належить до розробки функціональних напівпровідникових матеріалів на основі напівпровідникового титанату барію, які проявляють ефект позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) при температурах вище 120 °С і може бути використана в системах захисту від перегріву електричних двигунів та в елементах тепловентиляторів [1, 2].

Позисторні матеріали проявляють ефект ПТКО при температурі переходу з сегнетоелектричної у параелектричну фазу. Для створення нагрівних елементів для тепловентиляторів та дизельних двигунів необхідні позисторні матеріали, які характеризуються високими температурами Кюрі (130-160 °С) і мають відносно низькі значення опорів при кімнатній температурі ($\rho_{20^\circ\text{C}} \leq 10^3$ Ом·см). Крім того, позисторні матеріали повинні мати високу щільність кераміки для гарної відтворюваності результатів.

Серед відомих високотемпературних позисторних матеріалів, тверді розчини системи $(1-x)(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3\text{-xPbTiO}_3$ (титанат барію-ітрію - титанат плюмбуму) проявляють ефект ПТКО при температурах вище 120 °С (аналог) [3]. Для надання напівпровідникових властивостей цим матеріалам, частину іонів барію заміщують іонами ітрію. Дані матеріали мають питомий опір при кімнатній температурі $\rho \approx 10^2$ Ом·см. Ефект ПТКО в даній системі матеріалів проявляється при температурах вище 160 °С, при цьому кратність зміни опору складає біля 2-3 порядків. Недоліком таких матеріалів є наявність токсичного свинцю, який є забороненим для використання на практиці в електронній та електричній техніці [4].

Найближчим аналогом є напівпровідниковий безсвинцевий матеріал на основі твердих розчинів $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-xNa}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (титанат барію - титанат натрію-вісмуту), синтезований методом твердофазних реакцій. [5-7].

Ці матеріали синтезують з карбонатів BaCO_3 , Na_2CO_3 і оксидів Bi_2O_3 та TiO_2 . Для надання напівпровідникових властивостей цим твердим розчинам при синтезі вводять оксиди La_2O_3 або Nb_2O_5 . Матеріали даної системи з $0 \leq x \leq 0,5$ проявляють ефект ПТКО в температурному інтервалі 120-200 °С. Основним недоліком матеріалів на основі $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-xNa}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ є відносно високі значення температур спікання (≥ 1300 °С), що призводить до випаровування сполук натрію та вісмуту. При цьому утворюється велика кількість вакансій у підґратці вісмуту та натрію і, як наслідок, зменшується температура Кюрі і відтворюваність властивостей в зразках однієї партії.

В основу корисної моделі поставлено задачу одержати низькоомний ($\rho_{20^\circ\text{C}} \leq 10^3$ Ом·см) безсвинцевий матеріал, в якому ефект ПТКО проявляється при 130-165 °С (відповідно, з робочою температурою 130-165 °С), з кратністю зміни опору в області ПТКО не менше 3-4 порядків з низькою температурою спікання (< 1300 °С).

Поставлена задача вирішується за рахунок використання як барійвісної сполуки при синтезі системи $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-xNa}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ попередньо приготованого оксалатним методом титанату барію та спіканням матеріалу у відновній атмосфері.

Спікання у відновній атмосфері дозволяє отримати матеріали з напівпровідниковими властивостями. Введення попередньо синтезованого оксалатним методом титанату барію при синтезі твердих розчинів

$(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-xNa}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ призводить до зниження температури спікання матеріалів від 1300-1270 °С до 1240-1080 °С і дозволяє знизити втрати натрію та вісмутвісних сполук при спіканні. При цьому зменшення втрат летких компонентів приводить до збільшення щільності кераміки і підвищення температур Кюрі в системі твердих розчинів $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-xNa}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ на 5-10 °С. Окрім цього зниження температури спікання збільшує тривалість використання нагрівних елементів печі.

Завдяки запропонованому складу кераміки на основі системи $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-xNa}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ можливо одержати нові функціональні низькоомні матеріали ($\rho_{20^\circ\text{C}} \leq 10^3$ Ом·см), в яких ефект ПТКО проявляється при 130-165 °С, з високою кратністю зміни опору ($\lg(\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}})=3,5-5$) з низькою температурою спікання (< 1300 °С).

Приклад

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 2-х 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 2-х годин. На другому етапі синтезу для отримання позисторних матеріалів системи $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-xNa}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ до приготовленого BaTiO_3 додають Na_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 800-900 °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. Спінання проводять в потоці суміші газів N_2/H_2 (99,5:0,5) в температурному інтервалі 1100-1260 °C з подальшим окисленням в повітряній атмосфері при 700 °C. Швидкості нагріву і охолодження для всіх зразків становлять 300 °C/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 °C 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 $(1-x)BaTiO_3-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ в концентраційному інтервалі $(0,05 \leq x \leq 0,2)$, який заявляється, демонструють високі температури Кюрі ($T_C=130-165^\circ C$) одночасно з низькими значеннями опору при кімнатній температурі ($\rho_{20^\circ C}=110-686$ Ом см). Дані матеріали мають відносно невисокі температури спінання ($T_{сп}=1170-1240^\circ C$) та характеризуються високою кратністю зміни опору ($lg(\rho_{max}/\rho_{min})=3,5-5$). В той же час при $x < 0,05$ підвищення температури спінання супроводжується зниженням температури Кюрі. При $x > 0,2$ величина $\rho_{20^\circ C}$ збільшується порівняно із заявленим матеріалом. Таким чином, параметри матеріалів на основі $(1-x)BaTiO_3-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ при $x < 0,05$ та $x > 0,2$ не відповідають вимогам до високотемпературних позисторних нагрівних елементів.

Таблиця

Електрофізичні властивості позисторних матеріалів системи $(1-x)BaTiO_3-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$

№	x	Хімічний склад, % мас.				Електрофізичні властивості			T _{сп} , °C	Примітка
		BaO	Na ₂ O	Bi ₂ O ₃	TiO ₂	T _C , °C	$\rho_{20^\circ C}$ Ом см	$lg(\rho_{max}/\rho_{min})$		
1.	0	65,75	0	0	34,25	120	85	3,11	1400	В таблиці виділені строки, що відповідають заявленому матеріалу
2.	0,02	64,55	0,13	1,00	34,32	120	96	2,44	1310	
3.	0,05	62,75	0,33	2,51	34,41	130	110	3,54	1240	
4.	0,1	59,72	0,67	5,04	34,57	146	115	5,08	1210	
5.	0,15	56,66	1,01	7,60	34,73	155	150	5,21	1190	
6.	0,2	53,58	1,35	10,18	34,89	165	686	4,64	1170	
7.	0,25	50,46	1,70	12,78	35,06	170	2214	4,50	1145	
8.	0,3	47,32	2,05	15,41	35,22	180	16916	3,76	1130	
9.	0,35	44,15	2,40	18,06	35,39	190	25548	2,31	1100	
10.	0,4	40,95	2,76	20,74	35,55	197	40561	1,27	1080	

Джерела інформації:

- Окадзакі К. Полупроводники на основе титаната бария. М.: Энергоиздат, 1982. 328 с.
- Шефтель И.Г. Терморезисторы. М.: Наука, 1973. 416 с.
- Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Белоус А.Г. Получение полупроводниковой керамики на основе титаната бария-свинца с использованием легкоплавких стекол и ее свойства // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 6. С. 761-768.
- 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.
- Takeda H., Aoto W., Shiosaki T. $BaTiO_3-(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ solid-solution semiconducting ceramics with $T_C > 130^\circ C$. // Applied Physics Letters. 2005. V. 87. P. 102104.
- Takeda H., Shimada T., Katsuyama Y., Shiosaki T. Fabrication and operation limit of lead-free PTCR ceramics using $(1-x)BaTiO_3-x(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ system. // Journal of Electroceramics. 2009. V. 22. P. 263-269.
- Huo W., Qu Y. Effects of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ on the Curie temperature and the PTC effects of $BaTiO_3$ -based positive temperature coefficient ceramics. // Sensors and Actuators A. 2006. V. 128. P. 265-269.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Позисторний матеріал на основі титанату барію-натрію-вісмуту, який **відрізняється** тим, що для зниження температури спікання і зменшення втрат летких компонентів, при його синтезі використовували попередньо приготований оксалатним методом титанат барію, що включає BaO, Bi₂O₃, Na₂O і TiO₂, у співвідношенні відповідно до формули (1-x)BaTiO₃-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ при такому співвідношенні компонентів (мас. %):

Na ₂ O	0,33-1,35
Bi ₂ O ₃	2,51-10,18
TiO ₂	34,41-34,89
BaO	62,75-53,58.

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

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