

电子陶瓷用碳酸锶粉体制备与机理研究

张明轩¹, 霍冀川¹, 雷永林¹, 刘树信², 张蕊¹

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 绵阳师范学院, 四川 绵阳 621000)

摘要: 以氯化锶和碳酸钠为原料, 采用共沉淀法通过添加晶形控制剂 YH-1 制备出了晶形近于完美的球状超细碳酸锶粉体, 利用 SEM 和 XRD 对其进行了表征。结果表明: 当 YH-1 的用量为 100% 时, 所制备的球状碳酸锶粒子平均粒径约为 0.8 μm 且具有结晶完整、粒度均匀和分散性良好等优点, 分析认为这可能是由于 YH-1 对晶阳离子 Sr^{2+} 的均匀性包裹而造成的。

关键词: 共沉淀法; 碳酸锶; 机理

中图分类号: TG 146.414

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2007)04-0029-03

Preparation and Mechanism of Strontium Carbonate Powder for Electronic Ceramic

ZHANG Ming-xuan¹, HUO Ji-chuan¹, LEI Yong-lin¹,
LIU Shu-xin², ZHANG Rui¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, 2. Mianyang Normal University, Mianyang 621000, China)

Abstract: Using SrCl_2 and Na_2CO_3 as raw materials, through adding suitable chemical additives for crystalline control, the spherical ultrafine strontium carbonates were prepared by coprecipitation method. The powder was characterized by SEM and XRD. The results show that the average radius of the particles is about 0.8 μm and the particles have the qualities of integrated crystal, well-proportioned granularity and good dispersion etc. It can be used as the material to produce high quality electronics ceramic. It is considered that the result is caused by the chemical additives for crystalline control wrapping Sr^{2+} evenly.

Key words: coprecipitation; strontium carbonate; mechanism

碳酸锶是重要的基本化工原料之一, 也是最为重要的锶盐。它不仅是生产显像管、显示器、监视器、电子元器件的重要原料, 而且还广泛应用于磁性材料、陶瓷、涂料的制造, 产品用途遍及电子信息、化工、轻

工、陶瓷、冶金等十几个行业^[1], 是一种非常重要的材料。高纯碳酸锶产品作为电子陶瓷的生产原料, 不仅要求其纯度高, 而且对其粉体的粒度分布和晶体形状也有很严格的要求: 平均粒径小于 1 μm , 粒子晶形近似球形, 这是由于电子元件高温烧成反应系固相反应, 其传质以固相为主, 粒径小的球形粉粒比表面积大, 有利于反应的进行^[2]。温传庚等^[3]和刘恒等^[4]分别采用特殊液相沉淀法和二氧化碳碳化的方法合成了粒度满足要求的球状碳酸锶粉体, 但粒子的晶形不够规则; YU Jiaguo 等^[5]通过添加晶形控制剂 PSMA 的方法制备出了晶形完美的球状碳酸锶粒子, 但成本较高, 而且均没有对球状粒子的形成机理做进一步的研究。本文采用液相法通过添加廉价的晶形控制剂 YH-1 对电子陶瓷用球状超细碳酸锶粒子的制备情况及球状碳酸锶粒子的形成机理进行了研究, 结果表明, 采用该方式所制备的碳酸锶粒子可完全满足高档电子陶瓷生产的需求。

2 实验部分

2.1 实验仪器及药品

S440 立体扫描电子显微镜 (英国 LeicaCambridge LTD.); D/Max2IIA 型 X 射线衍射仪 (日本理学电机公司); Mastersizer 2000 激光粒度分析仪 (英国马尔文仪器有限公司); 404-1 型红外线干燥箱 (上海市实验仪器总厂); TG328A 电光分析天平 (上海天平仪器厂); 78-1A 磁力加热搅拌器 (杭州仪表电机有限公司) 等。

六水氯化锶, AR (成都市联合化工试剂研究所); 无水碳酸钠, AR (重庆北碚化学试剂厂); 晶形控制剂 (YH-1), 分析纯。

2.2 实验方法

分别配制 0.5 mol/L 的氯化锶和碳酸钠溶液并量取相同体积 (80 mL) 的两份置于两只锥形瓶中, 然后再称取用量为 100% (控制剂与六水氯化锶的质量分数) 的晶形控制剂配成溶液, 随后将其缓缓地注入盛

收稿日期: 2006-12-15。

基金项目: 四川省科技厅资助项目, 编号: 04JY029-060-1。

第一作者简介: 张明轩 (1978-), 男, 硕士研究生。E-mail: smartxuan@163.com。通讯作者: 霍冀川, 电话: 0816-2419209 E-mail: Huojichuan@swust.edu.cn。

有氯化锶的锥形瓶中均匀搅拌 5 min 使其将 Sr^{2+} 均匀地包裹,接着在快速搅拌的状况下缓缓注入碳酸钠溶液,直至反应结束,最后将沉淀物以热水洗涤 5 次并置于红外线干燥箱中干燥即可得到球状的碳酸锶产品。

3 结果与讨论

3.1 产品的 XRD 和 SEM 及粒度分析

图 1 是晶体的 XRD 粉末衍射图,其中 A 是 YH-1 为 80 %用量下所制备样品的 XRD 谱图,B 是 YH-1 为 100 %用量下所制备样品的 XRD 谱图。由图可以清楚地看出,晶体的每个峰值与标准卡 PDF-050418 的 SrCO_3 ($a=5.3107$ 、 $b=8.414$ 、 $c=6.029$) 吻合很好,这说明样品应是斜方晶系的碳酸锶粉体。由所制备样品的尖锐的特征衍射峰和较宽的半峰宽可以说明样品结晶的情况比较理想,即结晶比较完整且粒子的粒径较小,这与 SEM 照片中粒子所呈现的情形基本相符。

图 2 为利用共沉淀法所制备样品的 SEM 照片。从图(a)可以清楚地看出,大约 95 %左右的碳酸锶粒子呈现规整的球状,粒子结晶较好;由放大的图(b)可知球状碳酸锶粒子的平均粒径约为 800 nm 且粒子具有粒度分布均匀和分散性良好等优点。

将所制得样品在水溶液中经超声波均匀分散 30 min 后对其粒度进行了测试。结果表明,所制备粒子的粒径呈正态分布且分布范围较窄,平均粒径约为 $0.8\ \mu\text{m}$,这与图 2 中的 SEM 照片所呈现的情形基本一致。

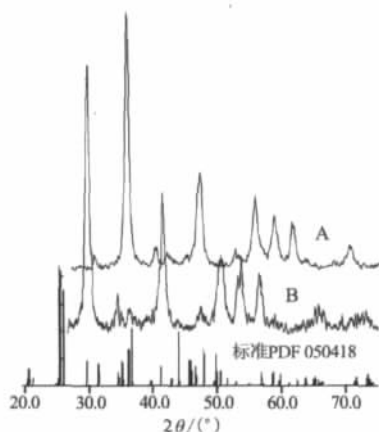


图 1 球状 SrCO_3 粒子的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of SrCO_3 particles

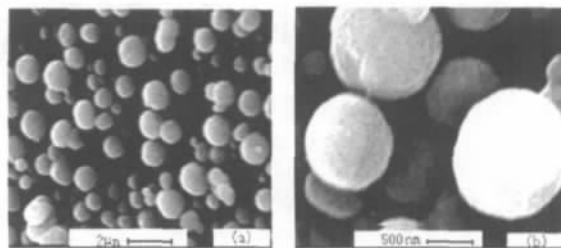


图 2 球状 SrCO_3 粒子的 SEM 图
Fig.2 SEM images of the spherical SrCO_3 particles

3.2 晶形控制剂用量

晶形控制剂用量对碳酸锶粉体的调控主要表现为对粒子粒径的控制及粒子聚集状态的影响。当其用量过少时得不到晶形规整、粒径均匀的粉体,用量过大时又会影响到产品的纯度、产率和性能,甚至会出现严重的团聚现象。因此晶形控制剂用量的选取是非常重要的^[9]。表 1 为采用共沉淀法制备球状粒子时控制剂用量对粒子的影响情况。结果如表中所示:当 YH-1 的用量小于 60%时,粒子的分散性较差且粒度较大,这可能是由于控制剂用量过少时形不成对 Sr^{2+} 有效的包裹,从而导致在结晶过程中粒子之间相互的影响面造成的;当 YH-1 用量大于 120 %时产品的产率又明显过低,这可能是由于晶形控制剂与 Sr^{2+} 形成了较为稳定的络合物从而影响了其与沉淀剂 Na_2CO_3 结合的缘故。为了直观地表示 YH-1 对所制备粒子的影响情况,实验中特选取控制剂 80%和 100%两种用量下的 SEM 照片做了对比,分别如图 3 中(a)和(b)所示,由其直观对比可以清楚地看出,YH-1 用量在 100%(图 3(b))左右时所得碳酸锶粒子的晶形近乎完美且其具有粒度分布较为均匀和分散性良好等一系列优点。

3.3 晶形控制剂调控粒子形貌的机理初步探究

在特定的条件下,晶体的生长有一定的习性,即一种晶体总是生长成为特定的形状。晶体的这种特定几何外形是由其各个晶面的不同生长速率所决定的。虽然晶体的几何外形受其内部结构的制约,但同时也

表 1 晶形控制剂用量对碳酸锶粒子的影响
Tab.1 The influences of amount of crystalline controlling agent on characteristics of SrCO_3

YH-1 用量	特征
40%	大多数颗粒不规则,分散不好
60%	大多数颗粒为球形,粒度不均匀且分散不好
80%	颗粒为规则球形,粒度约为 $1\ \mu\text{m}$,分散好
100%	颗粒球形度好,粒度小于 $1\ \mu\text{m}$,分散好
120%	颗粒球形度好,分散好,但产率明显减少

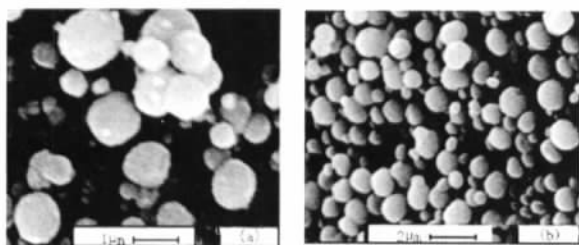


图3 晶形控制剂 YH-1 两种用量下 SEM 对比图

Fig.3 The contrast SEM pictures in different amount of YH-1

要受到外部条件,如环境温度、晶形控制剂等的影响^[7]。本实验研究表明,在利用共沉淀法制备球状碳酸锶粉体时晶形控制剂 YH-1 的存在对粒子的成核、生长过程存在着很大的影响。我们分析认为这可能是由于大量的晶形控制剂 YH-1 加入到 SrCl_2 溶液中后会均匀地包裹在 Sr^{2+} 周围的缘故。具体来说,YH-1 本身是一种络合剂,能与溶液中构晶阳离子 Sr^{2+} 形成较为稳定的络合物,当沉淀剂 Na_2CO_3 均匀地注入时会与 YH-1 形成相对竞争的情况,这可以由当控制剂用量过大时产品的产率显著降低这一现象来证明。由于在反应开始阶段沉淀剂的浓度相对较大,故一部分 Na_2CO_3 能够克服 YH-1 的束缚而与 Sr^{2+} 结合沉淀下来,且由于反应时 YH-1 在 Sr^{2+} 的周围均匀的分布,使得沉淀剂在不同方位进攻 Sr^{2+} 的机会均等,因此最终得到的是球状的碳酸锶粒子;而当沉淀剂 Na_2CO_3 浓度降低到一定程度时,由于控制剂 YH-1 的阻碍作用而限制了晶体沿其习性方向的进一步生长,从而最终得到的是球状的碳酸锶粒子。同时 YH-1 本身是一种大分子物质,当其均匀地包裹在粒子表面时会产生空间位阻效应,这样有利于阻止粒子之间的进一步团聚,从而得到了分散性良好的碳酸锶产品。当然,晶形控制剂对粒子形貌进行调控的机理是一个复杂的问

题,本机理的提出确切与否有待进一步的研究和验证。

4 结 论

(1) 实验以六水氯化锶和无水碳酸钠为原料制备出了球状的超细碳酸锶粒子,晶形控制剂 YH-1 的最佳用量为 100%,所制备的粒子结晶好,平均粒径约为 $0.8\ \mu\text{m}$ 且具有粒度分布均匀和分散性良好等优点,可完全满足高档电子陶瓷生产的需求。

(2) 晶形控制剂对碳酸锶粒子形貌进行调控的机理在于控制剂 YH-1 的空间位阻效应及其对构晶阳离子 Sr^{2+} 的均匀性包裹从而使得沉淀剂 Na_2CO_3 在不同方位进攻 Sr^{2+} 的机会均等。

参考文献(References):

- [1] 陈英军. 我国碳酸锶工业现状及发展方向[J]. 非金属矿, 2002, 25(3): 5.
- [2] 朱盈权. PTC 热敏电阻用 Sr、Pb 加入物的理化特性和质量要求[J]. 无机盐工业, 1996(3): 28-30.
- [3] 温传庚, 王开明, 周英彦, 等. 用特殊液相沉淀法制备纳米碳酸锶[J]. 化工进展, 2005, 24(5): 549-551.
- [4] 刘恒, 周大利, 李大成, 等. 电子陶瓷用高纯碳酸锶制备方法[J]. 电子元件与材料, 1998, 17(6): 18-19.
- [5] YU Jia-guo, GUO Hua, CHENG Bei. Shape evolution of SrCO_3 particles in the presence of poly-(styrene-alt-maleic acid)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, (79): 800-803.
- [6] 刘树信, 霍冀川, 杨定明, 等. 不同晶形超细碳酸钡粒子的制备研究[J]. 人工晶体学报, 2005, 34(3): 531-535.
- [7] 孙德强, 李月明, 高明, 等. 晶形控制技术在 DDNP 制造过程中的应用[J]. 火工品, 2003, (4): 31-32.

2007 版《中国粉体工业通鉴出版发行》

由我国粉体界 100 余位知名专家学者联合打造的编年体大型通志型粉体技术与开发工具书——《中国粉体工业通鉴》第三卷 /2007 版, 日前由中国建材工业出版社出版, 面向国内外公开发售。该书编委会在第一时间向参加第八届全国颗粒制备与处理学术和应用研讨会的近 200 名专家学者进行了赠书。

该书成立了由黄伯云、胡壮麒、都有为、涂铭旌、秦裕琨、郭景坤、葛昌纯等 7 位两院院士参加的院士指导委员会; 重新吸纳并整合了由 100 余位粉体专家、学者组成的编委会, 使本书编撰阵容更加强大, 其学术性、权威性和指导性更高。

该书汇集粉体新技术、荟萃科研新成果、记录行业新面貌、展望发展新前景, 不仅是国内外粉体企业、投资机构及政府相关部门掌握和研究粉体工业发展进程的重要典籍; 更为粉体行业的广大技术人员和管理人员查询、收集、保存、掌握并有效利用最新的国内外粉体行业信息, 洞悉国内外行业发展状况, 了解国内外信息动态, 提供了一部内容丰富、资料翔实、可信度高的实用性极强的工具书。

该书为精装本, 全书 760 余页, 163 万字, 书号为 ISBN 978-7-80227-299-6。其详细介绍可浏览中国粉体工业通鉴网站 www.fttj.cn (吴宏富)