

碳酸二乙酯水解合成碳酸钡粒子及形貌控制

贾陆军

(绵阳职业技术学院 材料工程系, 四川 绵阳 621010)

摘要:采用碳酸二乙酯水解合成超细碳酸钡粒子,通过分别添加不同的晶形控制剂,并控制其用量及反应温度,制备出不同形貌的碳酸钡粒子,利用 X 射线衍射、扫描电镜对制备样品进行表征。结果表明,用此方法制备超细碳酸钡粒子的最佳条件是:氢氧化钡 3.2 g,碳酸二乙酯 2.5 mL,蒸馏水 50 mL,最佳反应时间为 40 min;产物为球状、片状、棒状等不同晶形的超细碳酸钡粒子,且粒度均匀,分散性好;并可对碳酸钡粒子进行形貌和粒度控制。

关键词:水解;碳酸钡;晶形控制

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2012)03-0044-04

Synthesis and Shape Control of Barium Carbonate by Hydrolysis Process of Diethyl Carbonate

JIA Lujun

(Department of Materials Engineering, Mianyang Vocational and Technology College, Mianyang 621000, China)

Abstract: The superfine barium carbonate particles were prepared by hydrolysis of diethyl carbonate. Through adding the different controlling modifiers as well as selecting right amount and the reactive temperature, the different shapes of barium carbonate particles were synthesized. The particles were characterized by XRD and SEM. The results show that the optimal conditions of preparing superfine barium carbonate particles are that the mass of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ is 3.2 g, the volume of diethyl carbonate and distilled water is 2.5 mL and 50 mL respectively, and the reactive time is 40 min. The shapes of barium carbonate particles are spherical, flake, rodlike and so on, their size is uniform and the dispersivity is good. It is indicated that the shape and size of barium carbonate particles can be controlled during the process of diethyl carbonate hydrolysis.

Key words: hydrolysis; barium carbonate; crystal control

碳酸钡是重要的钡盐之一,也是重要的基本化工原料之一,在电子、仪表、冶金工业,特别是在陶瓷、涂料行业中应用相当广泛,还可用作光学玻璃的辅助材料,因而深受人们的重视^[1]。不同的使用领域

对碳酸钡晶体形状的要求不一,例如,柱状碳酸钡颗粒分散性好,聚集现象少,很少出现过度烧结现象,多用于一般工业行业,如烧制重质陶瓷;球状碳酸钡粉体多用于正温度系数(PTC)热敏电阻元件的生产,可使电容器具有高的介电常数和温度特性,从而使其具有小型化、高频率、大容量等特点;针状超细碳酸钡粉体主要用于微电子工业及塑料、橡胶、涂料、填料等^[2]。由于不同形貌的碳酸钡粉体的用途不同,因此目前对碳酸钡的晶体形状进行控制的研究很多。现已合成的碳酸钡粒子有线状、柱状、球状、片状、哑铃状、絮状、卵状等^[3-5],但粒径很大,一般在几微米甚至几十微米左右,其中柱状、球状碳酸钡粒子较为少见。本文中采用均相沉淀法,用碳酸二乙酯水解合成超细碳酸钡粒子,通过添加合适的晶形控制剂,分别制备球状、棒状和片状等超细碳酸钡粒子,要求其粒度小,分布均匀,形状规则。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:碳酸二乙酯($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$),分析纯,天津市化学试剂研究所;氢氧化钡($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;乙二胺四乙酸(EDTA),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;三聚磷酸钠(STPP),分析纯,天津市化学试剂六厂三分厂;三乙醇胺,分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

仪器:DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,河南省予华仪器有限公司;SHD-2000 型循环水多用真空泵,保定高新区阳光科教仪器厂;101A-2E 型电热鼓风干燥箱,上海安亭科学仪器有限公司;TM-1000 型台式电子显微镜,日本日立公司;D/MAX 型 X 射线衍射仪,日本理学电机公司。

1.2 实验过程

为方便比较,实验采取固定的实验条件,即称取 3.2 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 蒸馏水,将锥形瓶放入水浴恒温振荡器中,加热搅拌,使 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解。量取 2.5 mL $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ 加入锥形瓶,分别加入不同的晶形控制剂,恒温反应

收稿日期:2011-11-18,修回日期:2012-01-14。

第一作者简介:贾陆军(1981—),男,硕士,助教,研究方向为无机材料的制备与应用。E-mail: askl_100@163.com。

40 min, 抽滤, 用一定量的蒸馏水洗涤, 得到 BaCO_3 沉淀, 经 200 $^{\circ}\text{C}$ 温度烘干, 即得到不同晶形的 BaCO_3 粉体。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对碳酸钡形貌的影响

固定反应条件, 在不同反应温度下合成的碳酸钡粉体的扫描电镜图像如图 1 所示。可以看出, 不同的反应温度对碳酸钡颗粒的形貌有一定的影响。随着反应温度的升高 (30、50、70 $^{\circ}\text{C}$), 碳酸钡粒子形貌由竹叶状逐渐变成棒状, 且分散性良好。

2.2 控制剂对碳酸钡形貌的影响

2.2.1 不同反应温度下添加控制剂对碳酸钡形貌的影响

在固定反应条件下加入 0.1 g 晶型控制剂 EDTA,

不同反应温度下合成的碳酸钡粉体的扫描电镜图像如图 2 所示。可以看出, 晶型控制剂为 EDTA 时, 不同反应温度对碳酸钡形貌仍有一定的影响。随着反应温度升高, 碳酸钡粒子由较小球状颗粒的团聚体逐渐变为较大球状颗粒单体, 当温度上升到 70 $^{\circ}\text{C}$ 时, 碳酸钡粒子变为不规则颗粒的团聚体, 且分散性较差。

在固定反应条件下加入 0.1 g 晶型控制剂三聚磷酸钠, 不同反应温度下合成的碳酸钡粉体的扫描电镜图像如图 3 所示。可以看出, 晶型控制剂为三聚磷酸钠时, 不同的反应温度对碳酸钡颗粒形貌的影响也很显著。随着温度的升高, 碳酸钡粒子由竹叶状向棒状转变, 随着温度的继续升高, 粒子逐渐生成直径比更大的棒状粒子, 甚至是线状粒子, 且分散性良好。

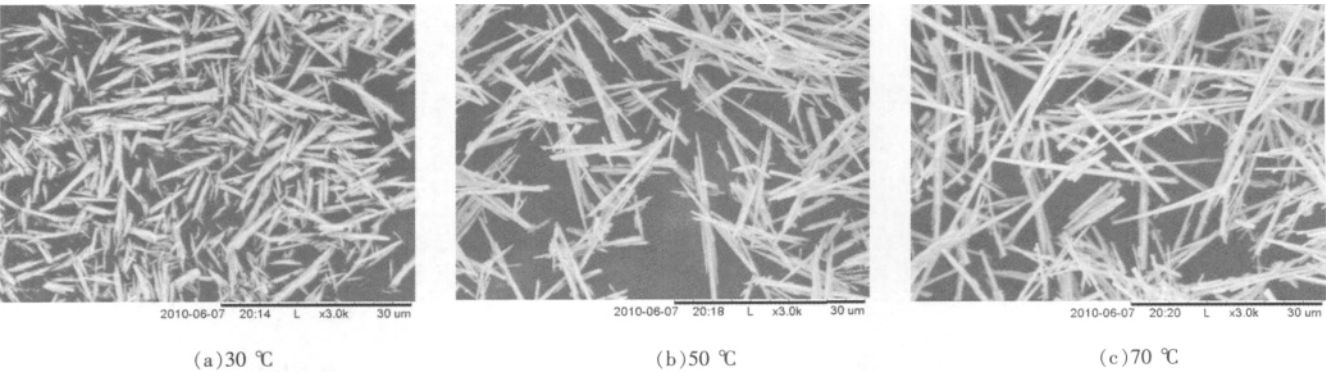


图 1 不同反应温度下合成碳酸钡粒子的扫描电镜图像

Fig.1 SEM images of BaCO_3 particles prepared at different preparation temperature

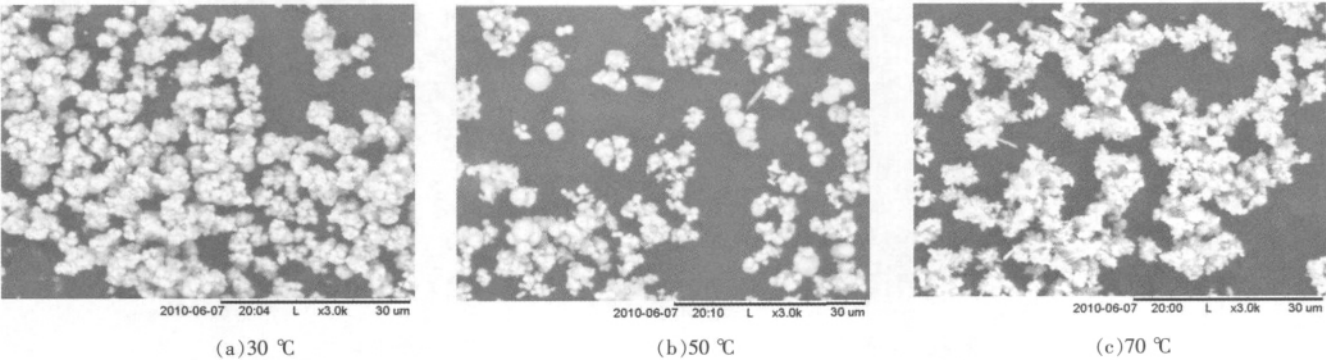


图 2 晶型控制剂为 EDTA 时不同反应温度下合成的碳酸钡粒子的扫描电镜图像

Fig.2 SEM images of BaCO_3 particles prepared at different preparation temperature with adding EDTA

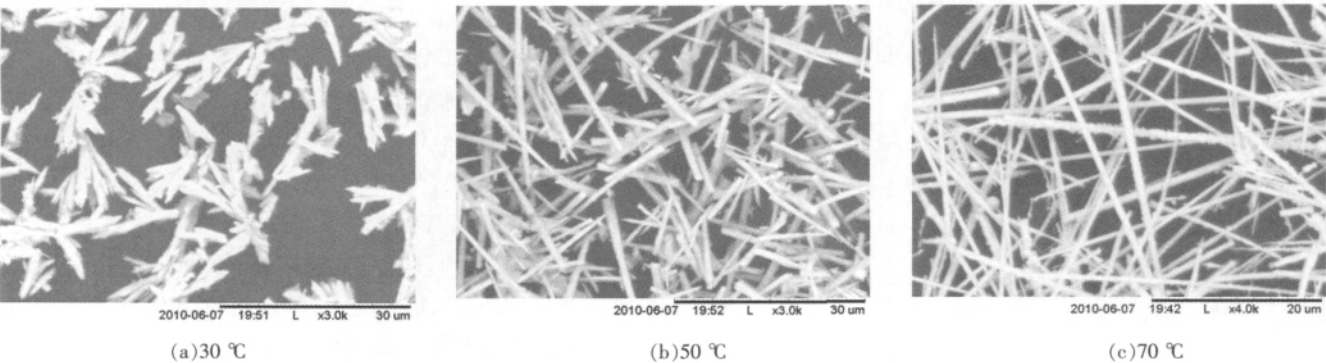


图 3 晶型控制剂为三聚磷酸钠时不同反应温度下合成的碳酸钡粒子的扫描电镜图像

Fig.3 SEM images of BaCO_3 particles prepared at different preparation temperature with adding STPP

2.2.2 添加不同量的晶形控制剂对碳酸钡形貌的影响

在固定反应条件下,反应温度设为 30 ℃,添加不同质量的 EDTA 时合成碳酸钡粒子的扫描电镜图像如图 4 所示。由图可见,添加不同质量的 EDTA 对碳酸钡的形貌的影响很大。在 EDTA 添加量由 0.5 g 到 1.6 g 的变化过程中,碳酸钡由絮状团聚体逐渐变为片状粒子再变为板状颗粒,且分散性都很好。

在固定反应条件下,反应温度设为 30 ℃,添加不同质量的三聚磷酸钠时合成碳酸钡粒子的扫描电镜图像如图 5 所示。由图可见,添加不同质量的三聚磷酸钠对碳酸钡的形貌影响不大。随着三聚磷酸钠用量的增多,碳酸钡粒子形貌均为竹叶状,且均有一定的

团聚现状。

2.2.3 物相分析

图 6 为采用碳酸二乙酯水解合成超细碳酸钡粒子的 X 射线衍射(XRD)谱图。与 BaCO_3 的标准卡 71-2394 比较可见,产品的 XRD 谱图与标准谱图吻合较好,说明产品物相为纯净的正交相 BaCO_3 。

3 结论

采用固定的实验条件,以碳酸二乙酯水解制备碳酸钡粒子,通过加入不同的晶型控制剂和控制反应温度,获得了形貌不同的超细碳酸钡粒子:

1)不添加晶形控制剂的情况下,最佳反应温度是

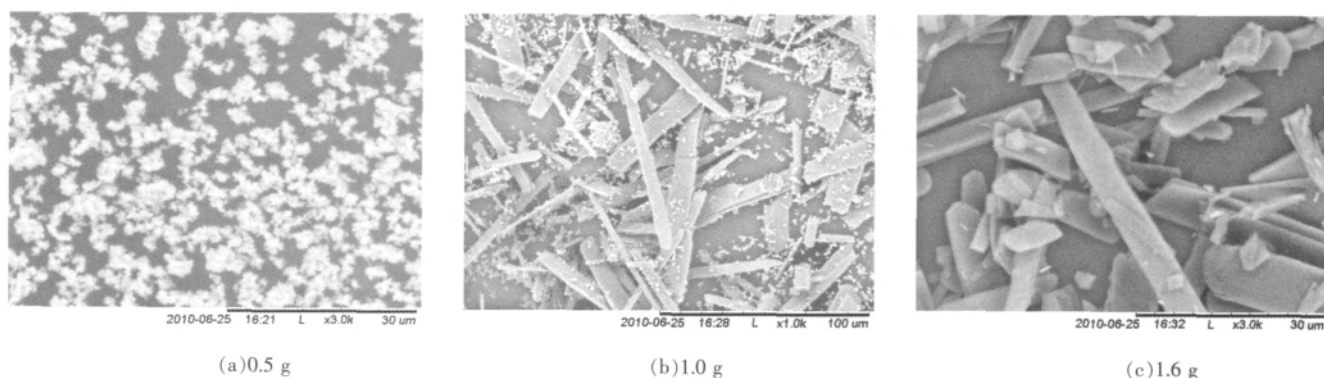


图 4 添加不同质量的 EDTA 时合成碳酸钡粒子的扫描电镜图像

Fig.4 SEM patterns of BaCO_3 particles prepared with adding different amount of EDTA

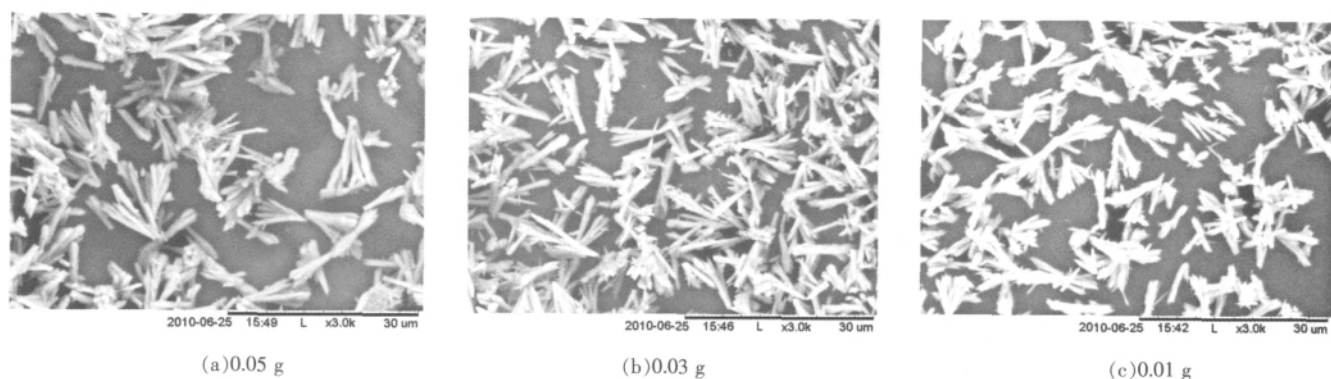


图 5 添加不同质量的三聚磷酸钠时合成碳酸钡粒子的扫描电镜图像

Fig.5 SEM patterns of BaCO_3 particles prepared with adding different amount of STPP

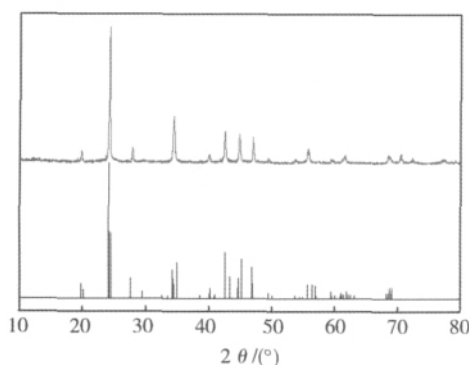


图 6 碳酸钡粒子的 X 射线衍射谱图

Fig.6 XRD patterns of BaCO_3 particles

30 ℃,得到的碳酸钡颗粒是竹叶状,分散性良好;添加晶形控制剂 EDTA(0.1 g),最佳反应温度是 50 ℃,得到的碳酸钡是球状,有轻微的团聚现象;添加晶形控制剂三聚磷酸钠(0.1 g),最佳反应温度是 50 ℃,得到的碳酸钡是棒状,分散均匀。

2)添加晶形控制剂 EDTA 时,最佳添加量是 1.6 g,得到的碳酸钡为片状,分散均匀;添加晶形控制剂三聚磷酸钠,最佳添加量是 0.01 g,得到的碳酸钡为竹叶状,有轻微的团聚现象,分散均匀。

参考文献(References):

- [1] 陈英军, 王缓. 我国碳酸钡的市场现状和发展方向[J]. 现代化工, 2002, 22(5): 53-55.
- [2] 张嫦, 周小菊. 针状碳酸钡的合成工艺研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(1): 70-71, 76.
- [3] YU Shuhong, COLFEN Helmut, XU Anwu, et al. Complex spherical

BaCO₃ superstructures self-assembled by a facile mineralization process under control of simple polyelectrolyte[J]. Crystal Growth and Design, 2004, 4(1): 33-37.

- [4] PCHEN P C, CHENG G Y, KOU M H, et al. Nucleation and morphology of barium carbonate crystals in a semi-batch crystallizer[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 34(3): 237-239.
- [5] 李道华, 叶向荣, 忻新泉. BaCO₃ 纳米晶的固相反应合成及表征[J]. 化学研究与应用, 1999, 11(4): 415-418.

《中国粉体技术》2012 年第 4 期要目

◆ 粉体纳米技术

王晓琦,等(清华大学深圳研究生院 新材料研究所):堇青石-氧化锆红外辐射复合粉体的制备

李秀萍,等(辽宁石油化工大学 化学与材料科学学院):燃烧法快速合成轻质纳米氧化铈及其脱色

陶剑青,等(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室):具有高可见光催化性能 W 掺杂 TiO₂ 的制备与表征

于三三,等(沈阳化工大学 化学工程学院):溶胶-凝胶自蔓延法制备球形纳米铜粉

◆ 气溶胶

胡大为,等(华南理工大学 材料科学与工程学院):大气颗粒物显微轮廓分形与源解析

◆ 颗粒测试与表征

侯典亮,等(上海理工大学 颗粒与两相流测量研究所):不同激励波形的超声衰减法颗粒粒度测量

刘建路(中国海油山东海化集团有限公司):基于微观结构的白炭黑性能分析

◆ 粉体加工与处理

邓丽荣,等(西安科技大学 材料科学与工程学院):β-SiC 微粉的气流分级工艺

丁 铸,等(深圳大学 土木工程学院):双层钢筋混凝土的电化学脱盐研究

彭艳华,等(西南科技大学,四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地):循环流化床固硫灰渣低收缩水泥的制备及性能

宋月丽,等(西南科技大学 材料科学与工程学院):机械活化辅助固相法合成 LiFePO₄-C 材料及性能

谷 丽,等(河北科技大学 化学与制药工程学院):石灰消化条件对氢氧化钙活性的影响

徐晓明,等(西南科技大学 材料科学与工程学院):一种微生物絮凝剂产生菌的培养及絮凝条件的优化

◆ 流态化研究

王伟东,等(中煤黑龙江煤化工有限公司):页岩灰与流化催化裂化催化剂细粉旋风分离性能的对比试验研究

汪建新,等(内蒙古科技大学 机械工程学院):分离管段突变比对散射监测效果的影响

◆ 工程技术

黎 明,等(贵州正业工程技术投资有限公司):高频等离子体法制备纳米三氧化二铈

刘 旭(山东电力工程咨询院有限公司):灰库卸料设备层设计技术分析

(如有变动,以当期刊登为准)