

液相沉淀法制备纳米碳酸钡

温传庚 王开明 周英彦* 李晓奇 郇维亮 赵颖 陈智慧 朱未琴

(鞍山科技大学 纳米材料研究中心 辽宁鞍山 114044)

摘 要 采用快速高强度机械混合液相沉淀法制备了碳酸钡纳米粉体。经 TEM 和 XRD 表征, 平均粒子大小为 $55\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ 左右, 为正方晶系的单一碳酸钡纳米粉。在制备过程中, 采用快速混合酸-碱溶液, 并控制溶液最终 $\text{pH} \geq 10$, 然后用 NH_4OH 、 NH_4HCO_3 清洗液过滤、洗涤。得到较为理想的纳米碳酸钡粉体。

关键词 碳酸钡 纳米粉体 液相沉淀 快速高强度机械混合

Preparation of BaCO_3 Nanopowder using Liquid Phase Precipitation Method

Wen Chuangeng, Wang Kaiming, Zhou Yingyan*, Li Xiaoqi,
Huan Weiliang, Zhao Ying, Chen Zhihui, Zhu Weiqin

(Nanomaterials Research Center Anshan University of Science and Technology, Anshan 114044)

Abstract BaCO_3 nanopowder was prepared using liquid phase precipitation method by fast and vigorous mechanic mixing. TEM and XRD showed that the average diameter of the powder is about $55\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ and the powder is unique BaCO_3 nanopowder with square system. In order to get fairly perfect BaCO_3 nanopowder, some measures were adopted during the preparing process: the acidic-basic solutions were mixed rapidly and the final pH value of the precursor was controlled over 10, cleaning solution (NH_4OH 、 NH_4HCO_3) was used to wash the precipitation.

Key words BaCO_3 , Nanopowder, Liquid phase precipitation, Rapid and vigorous mechanic mixing

碳酸钡在电子、仪表、冶金工业上有着极其广泛的用途, 特别是在陶瓷、涂料行业中应用相当广泛, 用做光学玻璃的辅助材料深受人们的重视^[1]。

肖世新等论述了超重力旋转填充床方法制备纳米碳酸钡粉体研究, 所给出的 TEM 照片结果不够理想, 平均粒径为 80 nm , 晶型不清晰, 包含的晶粒数量也不够多^[2]。本文应用两种溶液快速高强度机械混合, 制备纳米碳酸钡, 获得较好的结果, 制备成棒形, 平均粒子大小 $55\text{ nm} \times 30\text{ nm}$, 分散性好, 正方晶型的碳酸钡纳米粉体。

1 实验

1.1 试剂和仪器

温传庚 男, 56 岁, 副教授。*联系人 E-mail: yyzhou@0412.net

国家自然科学基金资助项目(50272002)

2003-02-24 收稿

氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):优级纯, 含量 99.9%, 上海化工高等专科学校实验工厂; 碳酸氢氨: 分析纯, 含量(以 NH_3 计)21%, 北京化工厂; 无水乙醇: 优级纯, 含量 99.8%, 北京化工厂。

PHILIPS-EM420 型透射电镜。日本理学(RIGAKU)D/MAX-2500 PC 型 X 射线衍射仪, 上海申生科技有限公司 0-4500R/MIN 电子无级调速搅拌器。

1.2 碳酸钡的制备

准确称量氯化钡 441.88 g, 用二次蒸馏水配制成 3000 mL 溶液, 搅拌 1h, 使之充分溶解, 作为 A 液。为了使生成物碳酸钡完全沉淀, 要加大 CO_3^{2-} 的浓度, 选择 $[\text{C}]/[\text{Ba}]=2/1$ 。称碳酸氢氨 284.62 g 加少量二次蒸馏水溶解, 同时加入 996.3 mL 氨水和 500 mL 无水乙醇, 再加二次蒸馏水配制成 3000 mL 溶液, 搅拌 1h, 使溶质分布均匀, 作为 B 液。

在高强度机械搅拌下, 将 A 液与 B 液快速倒入烧杯内, 实现快速混合, 要求最终生成浆料 $\text{pH} \geq 10$ 。浆料用清洗溶液(NH_4OH 、 NH_4HCO_3)过滤冲洗, 清洗液要用氨水调 $\text{pH} 10.5 \sim 11$, 滤出液清澈为合格。用硝酸与硝酸银联合检测滤液, 直至无氯离子存在, 由此判断过滤终点。最后把滤饼在 150°C 下干燥, 得到白色粉末产物。

2 结果与讨论

2.1 液相反应胶粒析出机理

图 1 为 A、B 液的剖面图^[3]。图 1(a)为 $t=0$ 时刻 A 液与 B 液浓度 C_{10} 、 C_{20} 的空间分布图。当过程开始后, A 与 B 分别向对方区域扩散、相遇后发生反应。图 1(b)给出过程进行到 t 时刻时 A、B 溶液和沉淀物的浓度 C_1 、 C_2 及 C 的分布曲线, 在 C 超过临界成核浓度 C_k 时, 空间区域 ab 之内有胶粒析出。图 1(c)给出在交界面附近, ab 空间内产生爆发性成核浓度随时间变化曲线, 这就是众所周知的 Lamer 图, 胶粒成核析出机理的理想过程。

采用快速高强度机械混合法, 保证 A、B 溶液混合时有足够的新鲜交界面, 因而新生核总数及数密度都在增加, 在这种条件多核兼并中心(纳米颗粒)数量将有巨大的增长, 这导致每个纳米颗粒兼并的微胶粒数减少, 因而纳米颗粒粒径在变小。

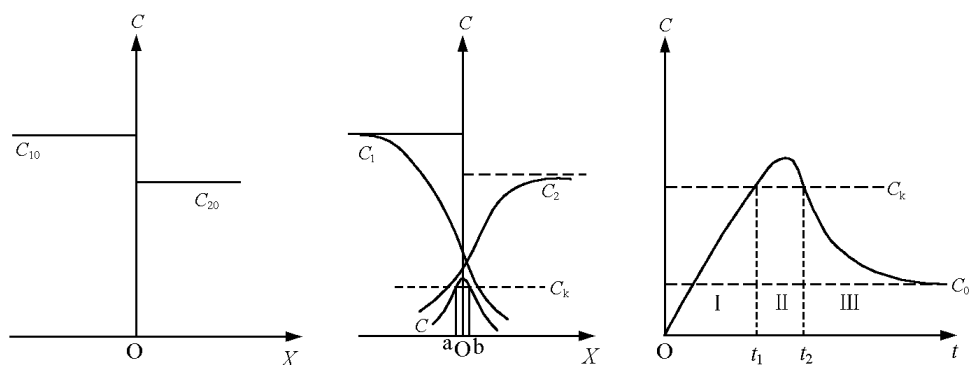


图 1 胶粒析出机理示意图

Fig.1 Abridged general view of precipitation mechanism of colloidal particle

2.2 洗液的调配

反应溶液中要始终保持 CO_3^{2-} 过剩, Ba^{2+} 才充分沉淀。 CO_3^{2-} 在溶液中存在与 pH 密切相关^[4],

如图 2 所示,当 $\text{pH} \geq 10$ 时,以 CO_3^{2-} 为主。

由于反应产物要求最终 $\text{pH} \geq 10$, 使反应溶液和洗液内有足够的 CO_3^{2-} 存在, 这是使 BaCO_3 完全沉淀的必要条件。洗液(NH_4OH 、 NH_4CO_3)也要保持有足够的 CO_3^{2-} 存在, 必需用氨水调解保持 $\text{pH} 10.5 \sim 11$, 这样才能保证滤出液内没有钡的流失。

2.3 产物的表征

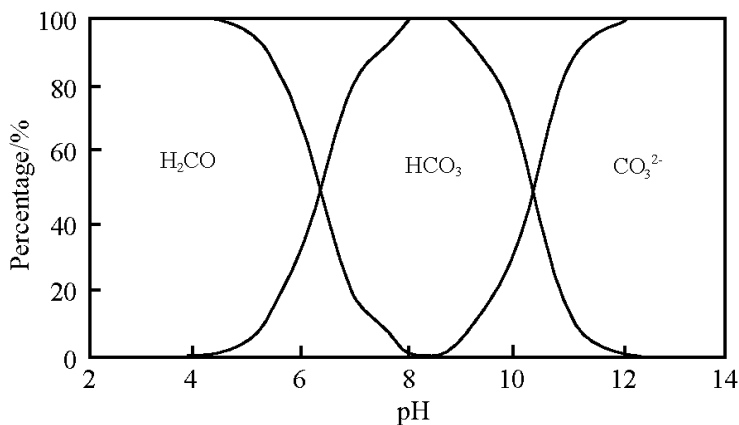


图 2 pH 值对各级碳酸根离子百分率的影响

Fig.2 Effect of pH values on the percentage of H_2CO_3 , HCO_3 , CO_3^{2-} in the solution

图 3 为 150°C 下真空烘干产物放大 105000 倍的 TEM 照片, 产物形貌为柱状、平均粒径 $55 \text{ nm} \times \phi 30$, 粒径分布较窄、粒子分散性好。图 4 是上述产物的电子衍射照片, 从衍射花纹得知该产物是晶体。图 5 是上述产物的 XRD 谱线。从谱线上看, 产物的每个峰值与标准卡 PDF#45-1471 吻合得很好, 表明该产物是单一四方晶系的碳酸钡。

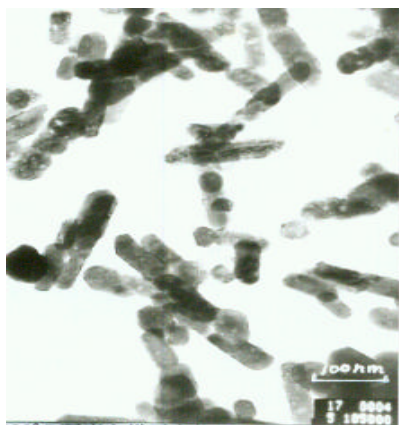


图 3 150°C 下真空烘干产物 TEM 照片

Fig.3 TEM of production after vacuum drying at 150°C

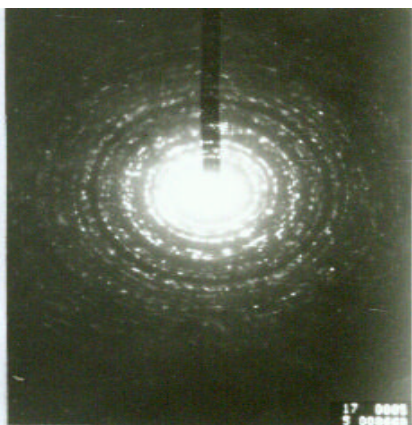


图 4 150°C 下真空烘干产物的电子衍射照片

Fig.4 SEM of production after vacuum drying at 15°C

3 结论

采用两种溶液高机械强度快速混合, 制备纳米碳酸钡, 获得较好的结果。经 TEM 和 XRD

表征, 该产物形貌为柱状、平均粒径 $55\text{ nm} \times f30\text{ nm}$ 左右, 分散性好, 正方晶系的单一碳酸钡纳米粉体。

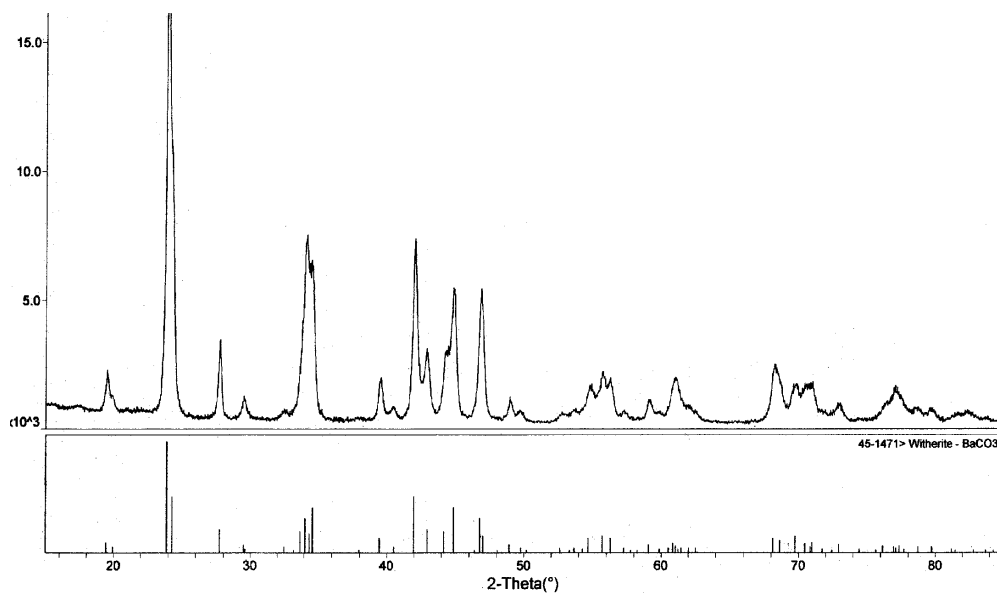


图 5 产物 150°C 下真空烘干产物的 XRD 谱线

Fig.5 XRD of production after vacuum drying at 150°C

致谢 感谢中国科学院金属研究所协助检测

参考文献

- [1] 陈英军, 王 缓. 现代化工, 2002,(1):5.
- [2] 肖世新, 陈建铭 等. 无机盐工业, 2001,9(5):33.
- [3] 李红霞, 高首山, 周英彦 等. 化学通报(网络版), 2000,(5).
- [4] 全学军, 李大成. 无机材料学报, 2000,16:5.