

颗粒状纳米碳酸钡锶钙的研制*

王其富^{1)2)†} 王小霞¹⁾ 罗积润¹⁾ 赵青兰¹⁾

1)(中国科学院电子学研究所,中国科学院高功率微波源与技术重点实验室,北京 100190)

2)(中国科学院研究生院,北京 100039)

(2009 年 11 月 25 日收到;2010 年 1 月 19 日收到修改稿)

介绍一种气-液相合成技术合成氧化物阴极用三元碳酸盐,研究沉淀温度、浓度及搅拌速率对合成碳酸钡锶钙结晶形貌的影响,分析其结晶过程.通过优化合成溶液温度及合成浓度,控制碳酸盐的成核和生长速率,合成了一种颗粒状纳米三元碳酸盐,并进行直流发射测试.实验表明,这种纳米碳酸盐能明显提高氧化物阴极的发射性能.

关键词: 气-液相合成技术, 纳米碳酸钡锶钙, 结晶, 氧化物阴极

PACC: 8116, 7940

1. 引 言

热阴极是一种真空电子器件的电子发射源,它对真空显示器件的分辨率及亮度、大功率微波器件的输出功率和使用寿命起着至关重要的作用^[1,2].氧化物阴极由于其工作温度低、脉冲发射电流密度大、工艺简单、成本低廉,被广泛地应用于阴极射线管显示器及大功率微波器件中.

氧化物阴极主要由 Ni 基底及喷涂在 Ni 基底上的碱土金属碳酸盐组成,阴极经过在真空中分解、激活、老炼后,能支取一定的发射电流,阴极的发射性能及寿命主要取决于它的发射涂层和基金属的性质.基金属从纯 Ni 到 Ni-W-Al, Ni-W-Ca, Ni-W-Zr-Mg 的研究发展,逐步实现了氧化物阴极的长寿命性能^[3].而阴极的发射性能主要取决于它的发射涂层碳酸盐的组分及结晶形状.发射涂层主要由 BaCO₃, SrCO₃ 及 CaCO₃ 组成,当 BaCO₃: SrCO₃: CaCO₃ 摩尔比为 (50%—58%):(38%—45%):(4%—8%) 时阴极具有较好的电子发射性能^[4].相同组分的碳酸盐,发射性能依赖于碳酸盐的结晶形貌.目前碳酸盐结晶形貌主要有针状、扇状、球状三种形式,一般来说针状结晶的发射大于扇状结晶的,而扇状结晶的碳酸盐发射大于球状结晶的^[5].

碳酸盐的结晶形状取决于合成方法及合成条件.传统的碳酸盐采用液-液相共沉淀方法合成,即在 Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂ 混合溶液中加入 (NH₄)₂CO₃, NH₄HCO₃ 或者 Na₂CO₃ 溶液,反应生成碳酸盐,并且通过控制沉淀剂的种类、沉淀液的浓度、温度及搅拌速率来控制碳酸盐的结晶形状和大小.但是这种方法却会引入 NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, NH₄⁺, OH⁻ 等杂质离子,需要通过多次洗盐才能清除,这容易使碳酸盐各成分比例失调,还可能会引入其他杂质,产率也会降低.

气-液相合成技术是利用气体与液体之间的化学反应来合成所需产物的一种方法.由于这种方法工艺简单,合成的产物纯度高、结晶小,而且能改变碳酸盐的晶体形貌,已广泛应用于许多纳米材料的研究和生产中^[6].实验证明,气-液相法合成的亚微米丝状碳酸盐在分解、激活后,发射涂层表面疏松、多孔,晶粒尺寸较小,且分布均匀,晶粒比表面积大,能明显提高氧化物阴极的发射性能^[7].根据张恩虬先生的表面动态发射中心理论^[8],电子发射表面面积越大,发射中心越多,电流密度就越大.本文通过研究碳酸盐的合成条件及结晶过程,提高碳酸盐合成工艺水平,希望能够合成粒度更小的三元碳酸盐以获得更大的发射涂层比表面积,进一步提高氧化物阴极的发射性能.

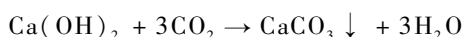
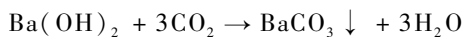
* 国家自然科学基金(批准号:50702059)资助的课题.

† E-mail: ewangqifu@ hotmail. com

2. 实验原理与方法

2.1. 实验原理

气-液相合成技术合成碳酸盐,是用 CO_2 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 同时反应生成 BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 . 沉淀过程的化学反应方程式如下:



碳酸盐沉淀过程是一个晶体结晶过程,该过程包括过饱和溶液的形成、晶核的出现、晶体生长和再结晶几个阶段. 各个阶段在时间上的次序可能不同,它们或者一个接着一个,或者几乎彼此兼容地同时进行.

气-液相合成技术合成碳酸盐是利用化学反应来获得过饱和度. 通气后, CO_2 迅速溶于水中并与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 同时反应形成过饱和的 BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 溶液. 随着反应的进行,离子或者分子聚集在一起并逐渐增大,最后就会析出形成晶核. 晶核的生长主要是结晶物质从气体或溶液本体内向晶体表面扩散,结晶物质在表面上吸附,最简单的粒子沿表面移动,最后它们以某种方式嵌入晶格^[9].

三元碳酸盐里 BaCO_3 和 SrCO_3 的比例占了大部分,且这两种物质具有结构和化学性质上的相似性,所以我们认为三元碳酸盐的生长机理与 BaCO_3 或 SrCO_3 的生长机理^[10-15]相似. 碳酸盐的结晶过程如图 1 所示. 溶液中碱土金属离子同 CO_2 反应形成许多微小晶粒,由于微晶具有六方的晶相结构, c 轴具有较高的对称性,因而 OH^- 被选择性地吸附在平行于 c 轴的晶面上. 吸附的 OH^- 限制了这些晶面的生长,从而促使初始小晶粒优势生长为椭圆形. 同时,由于吸附的 OH^- 具有静电排斥作用,这些优势生长的小颗粒趋向于沿吸附 OH^- 较少的 c 轴方向进行组装,从而形成珠串状的雏形. 随着反应的进行,珠串之间发生结构重组和重结晶,逐渐生长成完整的晶体.

2.2. 实验方法

实验使用仪器:SH-4 型磁力搅拌器(北京金紫光科技发展有限公司);PHS-25C 型数字 pH 计(上

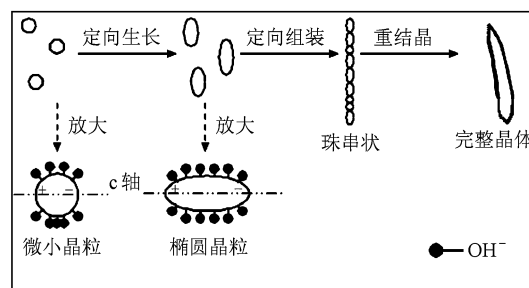


图 1 碳酸盐结晶过程示意图

海康仪仪器有限公司). 合成三元碳酸盐的主要原料如表 1 所示.

表 1 合成三元碳酸盐的主要原料

主要原料	指标	摩尔百分比
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	分析纯	50%—60%
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	分析纯	38%—45%
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	分析纯	4%—8%
CO_2	>99.99%	—
去离子水	>15 M Ω	—

将纯度为分析纯的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 按一定比例混合,溶于去离子水中加热至一定温度,然后边搅拌边通入 CO_2 ,并保证在通气过程中气体从溶液底部通入. 用 PHS-25C 型数字 pH 计跟踪反应过程. 随着反应的进行,溶液逐渐变为白色悬浊液,悬浊液的 pH 值从碱性逐渐变为中性,当 pH 值为 6.8—7.0 时停止通气. 最后用耐酸砂芯漏斗滤去悬浊液中的水,在 200 °C 条件下烘烤 5 h 以上,完成碳酸盐合成过程.

影响晶体成核和生长的因素有很多,包括溶液的过饱和度、温度、液相的搅拌速率等等,这些参数之间存在复杂的关系,必须通过实验研究了解各种参数对碳酸盐的影响,才能更好地提高碳酸盐合成工艺水平.

3. 沉淀因素对合成碳酸盐形貌的影响

3.1. 温度对碳酸盐形貌的影响

固定沉淀液的浓度、通气速率及搅拌速率,分别在合成温度为 10, 30, 40, 70 和 90 °C 时合成三元碳酸盐,其结晶的形貌特征如表 2 所示. 在 30—40 °C 的温

度范围内,形成的晶粒尺寸最小,随着温度的升高,碳酸盐结晶的形状从扇状到短针状再到长针状,温度超过70 °C以后,碳酸盐结晶变化不再明显,均为粒度比

较均匀的长针状.图2分别是合成温度为10,30,70 °C时合成的三元碳酸盐SEM分析图,这是采用气-液相法合成三元碳酸盐的三种典型形貌.

表2 不同温度下合成三元碳酸盐的形貌特征

合成温度/°C	碳酸盐结晶形状及大小
20	大部分呈扇状,颗粒直径4—6 μm,有少量针状
30	大部分呈短针状,直径小于0.5 μm,针长约2 μm,有少量扇状
40	大部分呈短针状,直径小于0.5 μm,针长约2 μm,有少量长针
70	主要呈长针状,直径小于1 μm,针长5—8 μm
90	主要呈长针状,直径小于1 μm,针长5—8 μm

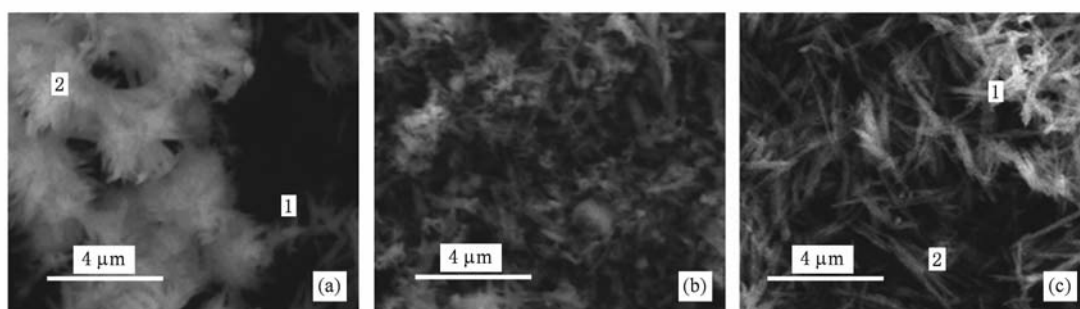


图2 不同温度下合成的三元碳酸盐SEM分析图 (a) 10 °C, (b) 30 °C, (c) 70 °C

合成温度对碳酸盐的结晶形状和尺寸有着最直接的影响,是影响碳酸盐形貌的关键因素.低温时,CO₂的溶解度较大造成化学反应的速率和晶核形成速率快,所以晶体晶粒较小、数量较多,但同时也导致晶核融合快,以致晶体多为多晶颗粒,反而使晶体粒度较大.随温度升高,CO₂的溶解度降低,有效地降低反应物的生成速率和晶核形成速率.由于反应进行的程度较为均匀,因此在反应的初始阶段溶液中出现的是小浓度、均匀的微晶核,且晶体生长容易体现出优势生长效应.所以温度为10 °C时碳酸盐晶体融合成扇状的多晶颗粒,30—40 °C时融合现象减轻,晶体粒度较小、数量较多,温度超过

70 °C以后,碳酸盐结晶变化不再明显,均为粒度比较均匀的长针状.

3.2. 浓度对碳酸盐形貌的影响

固定沉淀液的温度(30—40 °C)、气相速率及搅拌速率,分别在合成浓度为0.1,0.2,0.25,0.3 mol/L时合成三元碳酸盐,其结晶的形貌特征如表3所示.随溶液浓度的增大,合成的碳酸盐从针状结晶变成颗粒状结晶,在0.2—0.3 mol/L的浓度范围内,形成的晶粒尺寸最小.图3分别是合成浓度为0.1,0.25,0.3 mol/L时合成的三元碳酸盐SEM分析图.

表3 不同浓度下合成三元碳酸盐的形貌特征

合成浓度/mol·L ⁻¹	碳酸盐结晶形状及大小
0.1	主要呈短针状,直径约0.3 μm,长1—2 μm
0.2	大部分呈颗粒状,直径约0.3 μm,有少量针状,长约1 μm.
0.25	主要呈颗粒状,直径约0.3 μm
0.3	大部分呈颗粒状,直径约0.3 μm,有少量针状,长1—2 μm

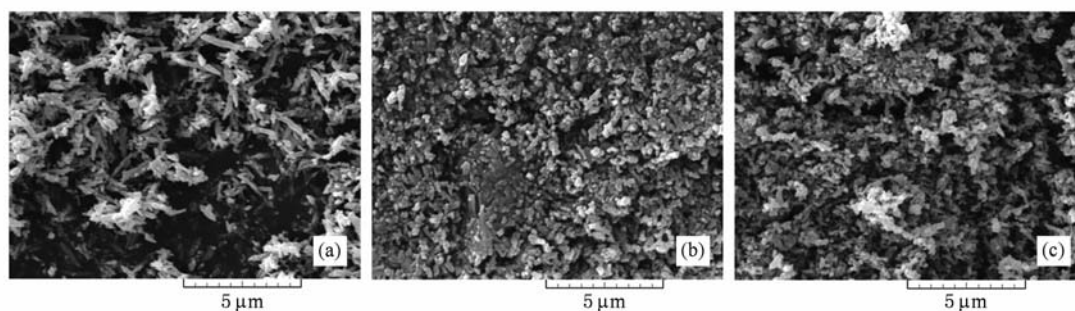


图3 不同浓度下合成的三元碳酸盐 SEM 分析图 (a) 0.1 mol/L, (b) 0.25 mol/L, (c) 0.3 mol/L

温度为 30—40 °C 时, CO_2 的溶解度较大, 化学反应的速率较快. 若此时溶液浓度较大, 则碳酸盐的成核速率大于晶体生长速率, 生成的小晶粒较多. 溶液浓度较小, 则碳酸盐的晶体生长速率大于成核速率, 生长优势有比较充分的体现.

反应开始时溶液的浓度越高, 则相对处于快速成核的时间越长, 生成的小晶粒越多, 处于快速生长的时间较短, 且较多的小晶粒同时生长有利于抑制生长优势. 但是晶核形成速率快容易导致晶核融合快, 若溶液浓度过大, 处于快速成核的时间过长, 则产物粒径反而大且多为多晶颗粒. 所以溶液浓度为 0.3 mol/L 时碳酸盐结晶大部分呈颗粒状, 有少量针状, 浓度为 0.25 mol/L 时主要呈颗粒状, 没有生成针状结晶, 浓度降低为 0.2 mol/L 时又有少量针状结晶生成, 到浓度为 0.1 mol/L 时碳酸盐结晶生长优势得到体现, 主要呈短针状.

3.3. 搅拌速率对碳酸盐形貌的影响

固定沉淀液的温度为 30 °C, 浓度为 0.25 mol/L, 在快速搅拌(转子转速大于 1000 r/min)的情况下进行碳酸盐沉淀, 合成的碳酸盐形貌如图 4 所示. 从图中可以看到, 主要有 2 种形貌, 一种典型的针状, 针长 1—2 μm , 直径小于 0.5 μm ; 一种是扇状, 直径约 2 μm .

合成碳酸盐时, CO_2 从溶液底部通入, 气流被转子甩向液相, 形成大量漩涡, 并进一步被分散成微细的气泡. 搅拌速率不高时, CO_2 在溶液中的分散程度很低, 分散很不均匀, 气液接触界面很小. 当搅拌速率达到一定程度时, CO_2 的分散程度得到很大的提高, 气液接触界面很大. 气体在液体中的溶解速率与其分散程度关系很大, 分散程度越高, 溶解速率越大^[16]. CO_2 的迅速溶解使碳酸盐的生成反应、晶体成核速率大大提高, 并导致大量针状晶体合并

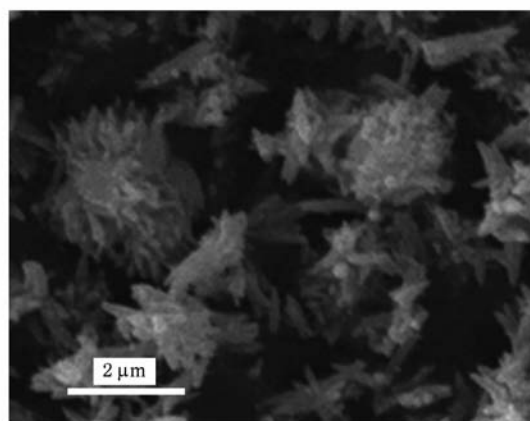


图4 快速搅拌下合成的碳酸盐形貌

成扇状.

4. 颗粒状纳米碳酸钡锶钙

单分散粒子的形成要求所有的核必须几乎在同时形成, 而在接下来的生长中没有进一步的成核或粒子的团聚^[17]. 通过对沉淀因素的影响研究得知: 沉淀温度为 30—40 °C 时, 碳酸盐的成核速率大于晶体生长速率, 结晶粒度最小, 晶体数量最多; 温度大于 70 °C 时, 碳酸盐的晶体生长速率大于成核速率, 晶体结晶完整且粒度均匀; 在 0.2—0.3 mol/L 的浓度范围内, 形成的晶粒尺寸最小; 搅拌速率需要比较低(小于 600 r/min). 所以本文尝试通过在沉淀过程中改变溶液的温度来控制碳酸盐的晶体成核和生长, 结果合成出了一种颗粒状的三元碳酸盐. 如图 5 所示, 这种碳酸盐结晶基本呈颗粒状, 分散性较好, 结晶的尺寸 80—100 nm, 其中有少部分结块.

碳酸盐的晶粒越小, 阴极发射涂层表面及内部比表面积越大, 越有利于涂层中盈余 Ba 沿晶粒表

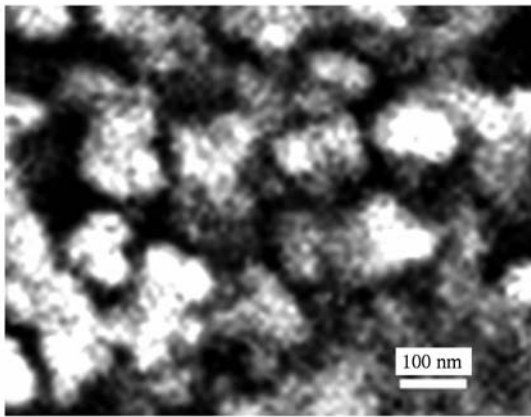


图5 颗粒状纳米碳酸盐

面向涂层表面扩散. 另外, 涂层晶粒越小, 晶粒表面原子数越多^[18], 越有利于涂层中 Ba^{2+} 从发射表面向基金属传输. Ba 与 Ba^{2+} 在涂层中的加快传输, 促进了涂层中电子的传输, 增强了涂层的电导率; 同时, 阴极发射表面的面积增大, 能促使更多的发射中心形成, 有助于提高阴极发射性能^[19-21].

纳米碳酸盐的电子发射性能在具有水冷阳极的超高真空动态系统中进行测试. 阴极采用贮存式氧化物阴极, 结构如图6所示. 阴极帽直径3 mm, Ni

网纯度99.9%, 孔度0.1 mm, 孔密度15.5个/ mm^2 , 贮存小室中填入铝酸盐与激活剂的混合物, Ni网表面喷涂上纳米碳酸盐. 图7是阴极的双对数直流伏安特性曲线. 本文选用空间电荷偏离点电流作为标准来检验阴极的发射能力, 因为阴极的空间电荷限制电流在真空器件应用中具有实际意义. 从图7可以看出, 850, 800, 750 $^{\circ}C$ 时, 纳米碳酸盐阴极的发射电流密度分别为3.5, 2.3, 1.4 A/cm^2 , 而普通针状碳酸盐阴极的发射电流密度分别为2.5, 1.4, 0.65 A/cm^2 . 相同温度下, 纳米碳酸盐阴极的发射电流密度大于普通针状碳酸盐阴极的发射电流密度.

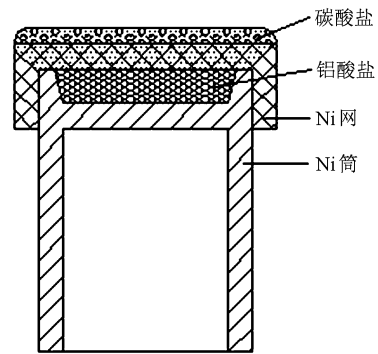


图6 贮存式阴极的结构图

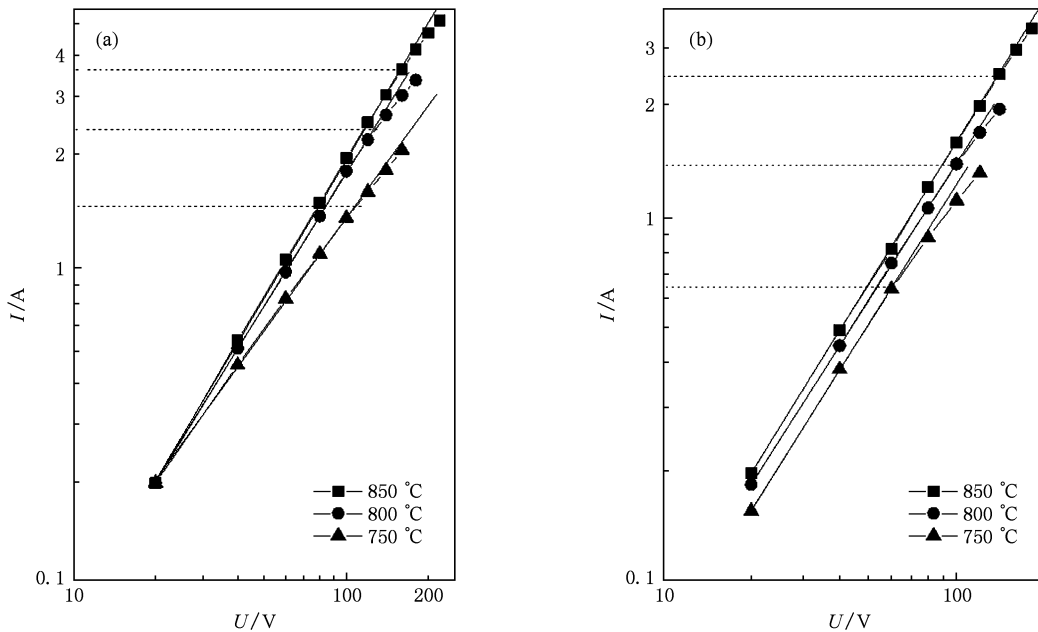


图7 阴极的直流发射 I-V 曲线 (a) 纳米碳酸盐, (b) 普通碳酸盐

5. 结 论

采用一种气-液相法合成氧化物阴极三元碳酸盐. 实验结果表明, 温度对碳酸盐形貌及尺寸有最直接的影响. 在温度 30—40 °C, 浓度 0.2—0.3 mol/

L 时形成的晶粒尺寸最小. 根据温度影响的特性, 通过在沉淀过程中改变溶液的温度来控制碳酸盐的晶体成核和生长, 合成出了一种颗粒状的纳米三元碳酸盐, 经测试, 纳米碳酸盐阴极在 850, 800, 750 °C 的发射电流密度分别为 3.5, 2.3, 1.4 A/cm², 大于相同温度下普通针状碳酸盐阴极的发射电流密度.

- [1] Gong Y B, Zhang Z, Wei Y Y, Meng F B, Fan Z K, Wang W X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3990 (in Chinese) [宫玉彬、张章、魏彦玉、孟凡宝、范植开、王文祥 2004 物理学报 **53** 3990]
- [2] Zhang Y H, Jiang J S, Chang A B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1676 (in Chinese) [张永辉、江金生、常安碧 2003 物理学报 **52** 1676]
- [3] Poret F, Roquais J M 2005 *Appl. Sur. Sci.* **251** 31
- [4] Wang X X, Liao X H, Luo J R, Zhao Q L 2006 *J. Electron. Inf. Tech.* **28** 2179 (in Chinese) [王小霞、廖显恒、罗积润、赵庆兰 2006 电子与信息学报 **28** 2179]
- [5] Shafer D, Turnbull J 1981 *Appl. Sur. Sci.* **8** 225
- [6] Jiang L H, Zhang R S, Du F L, Cui Z L 2002 *J. Funct. Mater.* **33** 545 (in Chinese) [姜鲁华、张瑞社、杜芳林、崔作林 2002 功能材料 **33** 545]
- [7] Wang X X, Liao X H, Luo J R, Zhao Q L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1924 (in Chinese) [王小霞、廖显恒、罗积润、赵庆兰 2008 物理学报 **57** 1924]
- [8] Zhang E Q, Liu X Q 1984 *J. Electron. Inf. Tech.* **6** 89 (in Chinese) [张恩虬、刘学恣 1984 电子与信息学报 **6** 89]
- [9] Ye T L 2006 *Theory and Application of Chemical Crystallization* (Beijing: Beijing University of Technology Press) (in Chinese) [叶铁林 2006 化工结晶过程原理及应用 (北京:北京工业大学出版社)]
- [10] Wang L, Zhu Y F 2003 *Chem. Lett.* **32** 594
- [11] Alavi M A, Morsali A 2008 *Ultrason. Sonochem.* **15** 833
- [12] Wang T X, Xu A W, Cölfen H 2006 *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 4451
- [13] Zhang Q, Chen C B, Fang L 2008 *Mater. Chem. Phys.* **111** 191
- [14] Ma M G, Zhu Y J, Cheng G F, Huang Y H 2008 *Mater. Lett.* **62** 3110
- [15] Ma M G, Zhu Y J 2008 *Mater. Lett.* **62** 2512
- [16] Ren J, Shen J, Lu S C 2005 *Science and Technology of Particle Dispersion* (Beijing: Chemical Industry Press) (in Chinese) [任俊、沈健、卢寿慈 2005 颗粒分散科学与技术 (北京:化学工业出版社)]
- [17] Zhang Z K, Cui Z L 2000 *Nanotechnology and Nanomaterials* (Beijing: National Defense Industry Press) (in Chinese) [张志焜、崔作林 2000 纳米技术与纳米材料 (北京:国防工业出版社)]
- [18] Xue Z Q, Liu W M 2003 *Nanoelectronics* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) (in Chinese) [薛增泉、刘惟敏 2003 纳米电子学 (北京:电子工业出版社)]
- [19] Zhang E Q 1974 *Acta Phys. Sin.* **23** 341 (in Chinese) [张恩虬 1974 物理学报 **23** 341]
- [20] Zhang E Q 1976 *Acta Phys. Sin.* **25** 23 (in Chinese) [张恩虬 1976 物理学报 **25** 23]
- [21] Weon B M, van Dam A, Park G S, Kim I W, Seol S K, Kwon Y B, Hwu Y, Tsai W L, Ruterana P 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 2184

Preparation of nano-particle carbonates emission materials*

Wang Qi-Fu^{1)2)†} Wang Xiao-Xia¹⁾ Luo Ji-Run¹⁾ Zhao Qing-Lan¹⁾

1) (*Key Laboratory of High Power Microwave Sources and Technologies, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

(Received 25 November 2009; revised manuscript received 29 January 2010)

Abstract

Oxide cathode has been widely used as electron emission source in vacuum electronic devices. Emission of an oxide cathode is dependent upon the ratio of the three kinds of ingredients and the microscopic shape of alkaline earth carbonates on the cathode surface. The synthesizing method plays a key role in determining the shape and ingredient of the carbonates. A gas-liquid synthetic method has been used to prepare the carbonate in this paper. The influences of temperature, concentration of constituents and whisk velocity were investigated. A nano-particle carbonate is synthesized by optimizing temperature and concentration.

Keywords: gas-liquid synthetic method, nano-particle carbonate, crystal, oxide cathode

PACC: 8116,7940

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50702059).

† E-mail: ewangqifu@ hotmail. com