

# 流延成型中钛酸钡纳米粉体滑移优化<sup>\*</sup>

艾永平,杜晟连

(井冈山大学 建工学院 新型低碳环保建材研究所,江西 吉安 343009)

**摘 要:** 在流延成型中不同的溶剂系统(甲苯-乙醇、甲基乙基酮-乙醇、二甲苯-乙醇)中离散的钛酸钡纳米粉体粒子的平均直径 30 nm 左右,溶液中同时伴有作为分散剂的 Triton x-100 或者磷酸盐酯,通过沉淀实验研究。研究不同参数的影响(如溶剂系统类型,关于钛酸钡滑移离散的分散剂和分散剂浓度,绿色带的粘度和性能)。离散的最佳浓度是由最低滑移浓度决定。发现以磷酸酯为分散剂的二甲苯-乙醇是流延成型最好的溶剂和分散系统。无瑕疵、致密、光滑的绿色带材由这种系统形成。

**关键词:** 流延成型;钛酸钡;纳米粉体

**中图分类号:** TB30

**文献标识码:** A

**DOI:**10.3969/j.issn.1001-9731.2017.09.016

## 0 引 言

在工业和商业应用中,陶瓷材料是用于微型器材的最有前途的材料,由于它们的独特性能即在极化中的高压电式和机电耦合,在弛豫系统中非常高的介电常数,高热释电和电光系数。钛酸钡(BT)的介电,压电和热释电性能,已是广泛研究的稀土金属氧化物,引导并改良锆钛(PZT)。现已证实这些高介电常数陶瓷可用于单片多层电容器(MLCs),谐振器,通讯设备延迟线,泡沫喷射打印机无声打印头的延迟线、超声波成像、加速度计、水听器和高分辨率成像。既减少尺寸又不影响性能的无源元件和提高可靠性是现代电子技术的趋势,实现这一目的的手段之一是多层陶瓷,特别是在电子陶瓷上。相比散装电子陶瓷,多层陶瓷具有几个优点,如运行可靠,低成本和节省空间。涉及多层设备制造的第一步和最关键的一步是流延成型<sup>[1]</sup>。稳定的制备,良好地离散滑移是流延成型技术至关重要的一步。由于强调利用小型化如纳米尺寸粉末和越来越薄的带,增加在未提高性能的相同体积下的有效面积,合适参数的优化以获得具有特殊属性的无缺陷的带都是关键问题。

因钛酸钡具有极佳的介电常数,电解质强度和机械性能主要用于电容器行业。应用钛酸钡多层电容器的要求是相纯超细粉末和无缺陷绿色环保陶瓷带<sup>[2]</sup>。这种材料的流延成型工艺可以轻松建立较大粉末尺寸制造较大厚度的带的方式,但是对于纳米尺寸粉末和微米级别厚度的带无能为力。流延成型浆料浓缩离散是均匀且高密度介质的必要条件。颗粒离散的状态在

浆料流变性能上起着非常敏感的作用。粉体离散不仅依赖分散剂,也依赖使用的溶剂的类型。一般认为对于使用不同添加剂的浆料,由二元或者三元溶剂组成的浆料对浆料制备具有很好的适应性和溶解度,性能高于单一溶剂的浆料<sup>[3]</sup>。研究最多的是液体中粒子的离散性能通过沉积物高度和沉积物密度。良好地离散性是由较慢的粒子沉降速度和最终较高的沉积密度决定的。粒子离散状态在滑移流变性能上有很重要的作用。

应该认识流延成型中钛酸钡纳米粉末离散的重要性及不同参数的影响,如溶剂系统的类型,沉淀行为的分散剂浓度,浆料粘度。带有磷酸酯的 3 种溶剂系统形成了绿色带的性质,也要对这些性质进行研究。

## 1 实 验

钛酸钡纳米粉末是通过聚合物前驱体方法合成<sup>[4]</sup>。粉末由直径 30 nm 左右的球形颗粒组成。制造流延成型浆料的各种化学试剂及其供应商在表 1 中呈现。BT 纳米粉末的离散性能在 3 种二元溶剂系统(甲苯-乙醇的 azeotropic 混合物,甲乙酮(MEK)-乙醇,二甲苯-乙醇的 zeotropic 混合物)中通过在 3.33% (体积分数)粉末悬浮实验上沉淀测试进行研究。3 种情况下保持悬浮液在混合溶剂中的体积。使用带塞的 10 mL 玻璃量筒避免溶剂从悬浮液中蒸发。摇动量筒,超声波处理 5 min,用以打碎聚集成团的柔软超细 BT。每隔一段时间记录沉淀高度,按照密集的沉淀物和上清液溶剂间的交界面为准记录。沉积物浓度使用  $H/H_0$  (瞬时沉积物高度与初始高度的比率)计量。发

<sup>\*</sup> 基金项目:国家自然科学基金资助项目(81260230,31560266);江西省星火计划资助项目(20151BBF61076);江西省科技支撑重大专项资助项目(20152ACG7017);江西省科技成果重点转移转化计划资助项目(20151BBI90035);江西省科技支撑资助项目(2010bga01700)

收到初稿日期:2016-12-18

收到修改稿日期:2017-05-17

通讯作者:杜晟连, E-mail: aiyongping2006@126.com

作者简介:艾永平 (1977—),男,江西永丰人,副教授,博士,从事材料研究。

现和报告沉积浓度作为时间函数的变化情况。

准备混有 3 种相同体积溶剂混合物的钛酸钡粉末悬浮液。从 2 种分散剂(Triton x-100 和磷酸酯)中选择一种并定量为 0.5%(质量分数),分别加入到每个悬浮液中,30 min 时间,让分散剂吸附到粒子表面。然后定期记录沉淀高度。观察和报告作为时间函数的  $H/H_0$  值。

表 1 3 种不同的溶剂系统中使用磷酸酯作为分散剂,浆料的优化组合(质量分数,%)

Table 1 Optimum combination of sizing agent used three different solvent system with phosphate as dispersant (wt%)

|           | 二甲苯-乙醇 | 丁酮-乙醇 | 甲苯-乙醇 |
|-----------|--------|-------|-------|
| 钛酸钡粉末     | 62.0   | 61.5  | 61.0  |
| 磷酸酯       | 0.31   | 0.4   | 0.34  |
| 二甲苯/丁酮/甲苯 | 20.4   | 19.1  | 10.24 |
| 乙醇        | 11.0   | 12.4  | 20.0  |
| 酞酸二丁酯     | 1.35   | 1.4   | 1.25  |
| 聚乙二醇      | 1.35   | 1.4   | 1.25  |
| 聚乙烯醇缩丁醛   | 3.2    | 3.3   | 3.4   |
| 环己烷       | 0.5    | 0.5   | 0.5   |

粘度使用 Brookfield 粘度计,(HBDV-11CP)剪切速率  $750\text{ s}^{-1}$ 。滑移粘度,绿色带到铸造载体膜的粘连性能的初步估算决定聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙二醇(PEG)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的最大和最小浓度。最低和最高浓度的标准是一种滑移粘度,约  $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,经验知这是一个对流延成型足够的粘度,并从准备好的悬浮液(30 nm 球形颗粒的钛酸钡粉末)中取用。第 2 个标准,绿色带很容易从载体基板上松开。通过使用不同浓度的分散剂保持所有其它成分恒定。准备浆料并测定粘度。使用磷酸酯和 3 种不同的溶剂系统准备浆料,它们的优化组合在表 1 中显示。

流延成型使用的陶瓷料浆是通过以下成分制成:BT 粉末加 3 种选定的二元溶剂系统和磷酸酯作为分散剂,PVB 作为粘合剂,PEG 和 DBP 作为增塑剂。粉末分散在溶剂中,此时分散剂混合而入。第一阶段,钛酸钡粉末,溶剂和分散剂在塑料粉碎机中均匀粉碎 12 h,之后添加粘结剂和增塑剂,搅拌 12 h 至均匀。浆料在玻璃基板上铸造成薄带。干燥 30 min 后,从玻璃板上剥离绿色带。这次制作的绿色带用于视觉观察,绿色密度和灵活性的对比研究。带的绿色密度由几何学方法确定。从带上 3 个不同位置各取一个样本( $2.4\text{ cm}\times 2.4\text{ cm}$ )。样本厚度使用千分尺在样本的不同位置测量,精确到 0.001 mm,取平均值计算,带厚  $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 。从质量和体积上计算绿色密度。扫描电镜(JEOL JSM 840A)记录带表面微观结构。

2 结果与讨论

3.3%(体积分数)钛酸钡粉末悬浮液在 3 种没有分散剂的不同溶剂中,沉积物密度是随时间变化的函

数,如图 1 所示。

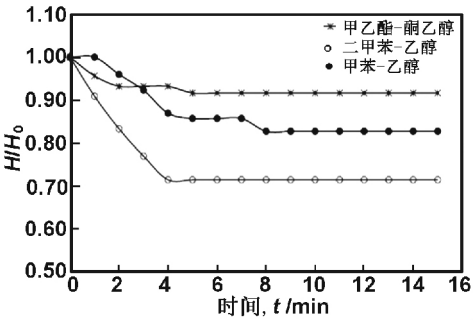


图 1 3.3%(体积分数)钛酸钡粉末悬浮液在 3 种没有分散剂的不同溶剂中,沉积物密度是随时间变化的函数

Fig 1 The sediment density of 3.3vol% of barium titanate powder suspended in three different solvents without dispersant is a function of change over time

为了更好的分散性能,悬浮液应该有更长的设置时间和由更低的  $H/H_0$  值表示的更高的沉淀浓度。甲乙酮-乙醇分散的  $H/H_0$  值几乎恒定,并有很低的沉积物密度。二甲苯-乙醇和甲苯-乙醇的分散都显示了  $H/H_0$  值的逐步减小,但是最终沉积物密度甲苯-乙醇分散度要小于二甲苯-乙醇。图 2~4 显示,3.3%(体积分数)的钛酸钡粉末悬浮液在加有 2 种分散剂的 3 种不同选定的溶剂系统中的分散性能。磷酸酯与二甲苯-乙醇的组合比其它显示了更好的分散性质。

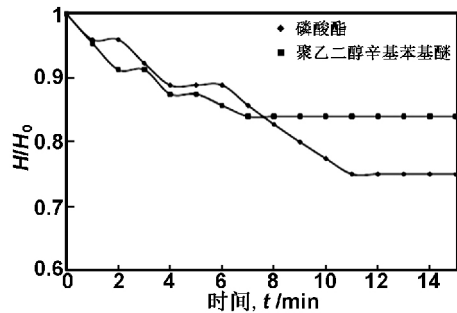


图 2 在带有不同的分散剂的甲乙酮-乙醇中,BaTiO<sub>3</sub> 粉末的分散能力

Fig 2 Discrete ability of BaTiO<sub>3</sub> powders in methyl ethyl ketone-ethanol with different dispersants

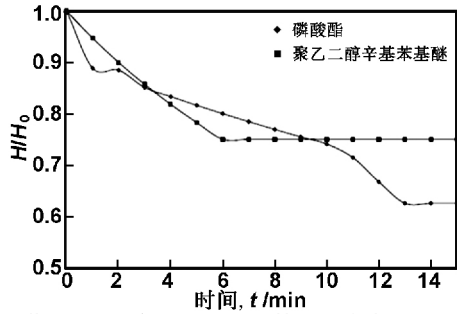


图 3 在带有不同分散剂的甲苯-乙醇中,BaTiO<sub>3</sub> 粉末的分散能力

Fig 3 Discrete ability of BaTiO<sub>3</sub> powders in toluene-ethanol with different dispersants

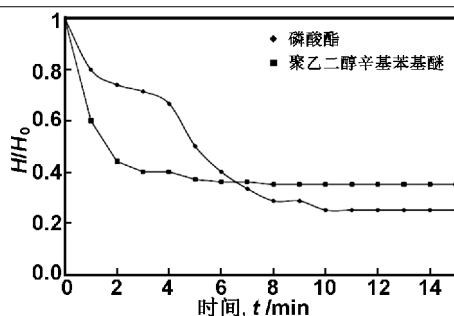


图4 在带有不同分散剂的二甲苯-乙醇中, BaTiO<sub>3</sub> 粉末的离散能力

Fig 4 Discrete ability of BaTiO<sub>3</sub> powders in xylene-ethanol with different dispersants

有机官能团和钛酸钡间的交互强度表达如下:醇>酯>酮>碳氢化合物。如果认为钛酸钡表面是碱性,那电子吸附体接纳液体到表面就可以看做是酸碱反应。同样,如果认为钛酸钡表面是酸性,电子捐赠的液体就可能以一个微小的酸碱反应吸附到表面。醇就即表现为 Lewis 碱也表现为 Lewis 酸,它们的位置和关联分离形式决定他们最后表现。醇有一个附加着氢的氧,这就分别是 Lewis 碱和酸原子,只有分子憎水部分的轻微阻碍。因此,醇是良好的氢粘合分子。羰基能够双重粘合氧气,造成氧的孤对,使其更容易粘结。碳氢化合物没有官能团,但芳香环中粘合电子的 Pi 可以作为 Lewis 酸捐赠。因此乙醇有更大的交互性,同时具有很强的氢键结合能力,因此钛酸钡表面对它有强烈的吸引。甲乙酮-乙醇系统中 MEK 极性较弱,甲乙酮溶剂,乙醇和分散剂为了氧化物的表面而竞争。其它 2 个系统中,甲苯和二甲苯是非极性,因此只有乙醇和分散剂为了氧化物表面而竞争,分散剂的吸附作用优先考虑<sup>[5]</sup>。

所有溶剂系统中,磷酸酯展现了比 Triton x-100 更好的离散性能。静电斥力和空间位阻是两个主要的离散机制。Triton x-100 似乎由于大分子和长链展现了空间位阻。磷酸酯经历静电斥力机制。在磷酸酯分离出来时,自由的光量子释放出来,随后吸附到钛酸钡表面使其带正电。两亲性磷酸酯的阴离子由于库仑力被吸引到正电氧化物表面。非极性的烃类尾部延伸到非极性的有机介质中。

流延成型浆料的流变行为如图 5 所示。粘度变化以切变率表示。随着切变率的增加,粘度下降,表明浆料的切力变稀行为,这就可以生产出薄带。

使用二甲苯-乙醇溶剂系统和磷酸酯分散剂制造的绿色带比其它系统制造的好,这就支持了最初的离散研究(表 2)。使用二甲苯-乙醇系统制造的带有更高的绿色密度,更好的强度,更好的柔韧性和光滑的表面。良好的强度和柔韧性预示着更容易更进一步处理绿色带。绿色带上表面扫描电镜显微图在图 6~8 展示。

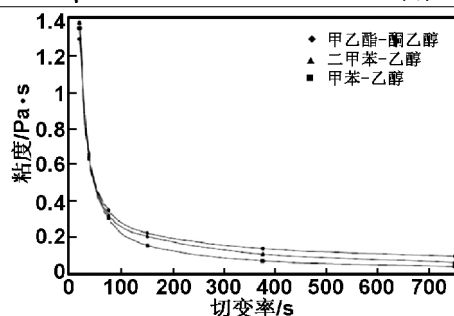


图5 钛酸钡浆料在不同溶剂系统中的粘度和切变率的比值

Fig 5 Viscosity and the ratio of shear rate of barium titanate slurry in different solvent systems

表 2 在不同溶剂系统中使用磷酸酯做分散剂,绿色带的比较

Table 2 The comparison of green belt in different solvent systems using phosphate as dispersants

| 参数                    | 甲苯-乙醇<br>(32:68)体系 | 二甲苯-乙醇<br>(65:35)体系 | 甲乙酮-醇乙醇<br>(60:40)体系 |
|-----------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| 固体量/wt%               | 61                 | 62                  | 61.4                 |
| 粘度/Pa·s               | 0.1050             | 0.0657              | 0.1326               |
| 绿密度/gcc <sup>-1</sup> | 3.28               | 3.45                | 3.27                 |
| 释放                    | 容易                 | 很容易                 | 容易                   |
| 强度                    | 好                  | 很好                  | 不好                   |
| 柔度                    | 低                  | 很好                  | 好                    |

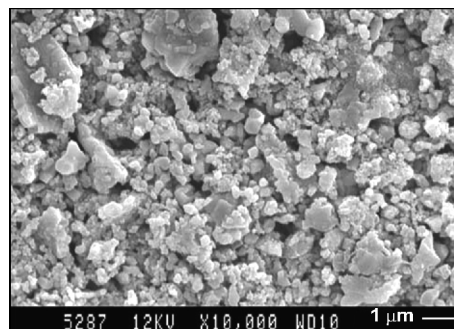


图6 使用 MEK-乙醇溶剂系统和磷酸酯分散剂,扫描电镜所得绿色带的微观图

Fig 6 SEM images of the green belt in MEK-ethanol solvent system using phosphate as dispersants

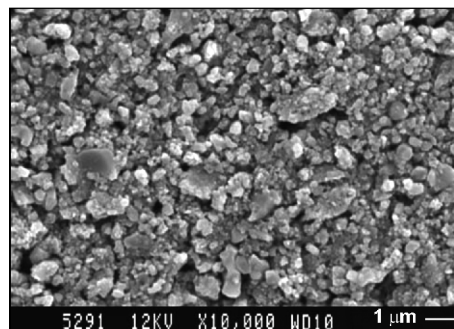


图7 使用甲苯-乙醇溶剂系统和磷酸酯分散剂,扫描电镜所得绿色带的微观图

Fig 7 SEM images of the green belt in toluene-ethanol solvent system using phosphate as dispersants

由甲乙酮-乙醇溶剂系统制作的带有很多微孔,此外显示更多的群/絮状物,这说明粉末没有在浆料中很

好的离散,非均匀灌粉。使用甲苯-乙醇溶剂系统制造的带显示一些细微的孔隙,也有一些群/絮状物;另一方面,用二甲苯-乙醇溶剂系统制造的带显示出几乎均匀的粉末灌装和少量聚团,也没有很多孔,这就说明粉末颗粒压实紧密。光滑的表面和低聚集说明粉末离散良好。

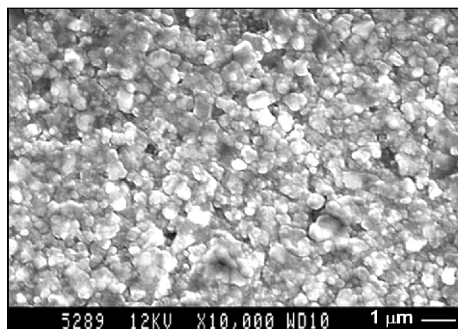


图8 使用二甲苯-乙醇溶剂系统和磷酸酯分散剂,扫描电镜所得绿色带的微观图

Fig 8 SEM images of the green belt in xylene-ethanol solvent system using phosphate as dispersants

### 3 结 论

研究发现磷酸酯是一种很好的分散剂,3种溶剂系统中二甲苯-乙醇好于其它系统,可以制作成很薄的

带。因此可以用钛酸钡纳米粉末使用二甲苯-乙醇溶剂和磷酸酯分散剂制作出很薄,很致密,无缺陷的带。

### 参考文献:

- [1] Mei S, Yang J, Ferreira J M F, et al. Optimisation of parameters for aqueous tape-casting of cordierite-based glass ceramics by Taguchi method[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 334(1-2): 11-18.
- [2] Tseng W J, Lin C L. Effect of dispersants on rheological behavior of BaTiO<sub>3</sub> powders in ethanol-isopropanol mixtures[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80(29): 232-238.
- [3] Feng J H, Dogan F. Effects of solvent mixtures on dispersion of lanthanum-modified lead zirconate titanate tape casting slurries[J], J Am Ceram Soc, 2000, 83(7): 1681-1686.
- [4] Vinothini V, Singh P, Balasubramanian M. Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method[J]. Ceramics International, 2006, 32(2): 99-103.
- [5] Reddy B, Singh P P, Raghu N, et al. Effect of type of solvent and dispersant on NANO PZT powder dispersion for tape casting slurry[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(5): 929-934.

## Optimization of barium titanate nanopowder slip for tape casting

AI Yongping, DU Shenglian

(New Low-carbon Green Building Materials Institute, Building Engineering College, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

**Abstract:** Dispersion of barium titanate nano powder with average particle size of 30 nm in different solvent systems of tape casting (toluene-ethanol, methyl ethyl ketone-ethanol, xylene-ethanol) along with Triton x-100 or phosphate ester as dispersants has been studied using sedimentation experiments. The influence of different parameters such as type of solvent system, dispersant and concentration of dispersant on BaTiO<sub>3</sub> slip dispersion, viscosity and the properties of green tape were studied. The optimal concentration of dispersant was determined from the minimum slip viscosity. Xylene-ethanol with phosphate ester was found to be the best solvent and dispersant system for tape casting. Defect free, dense and smooth green tapes are formed with this system.

**Key words:** tape casting; barium titanate; nanopowder

(上接第 09091 页)

## Study of flame-retarded and antistatic polypropylene composites

YIN Chaolu, GE Xinguo, LI Pingli

(Sichuan Fire Research Institute of Ministry of Public Security, Chengdu 610036, China)

**Abstract:** In this paper, the antistatic efficiency of conductive filler in flame-retardant and antistatic polypropylene composites was improved by controlling the distribution of conductive fillers, and the combustibility and tensile properties of the composites were improved as well. When the polyethylene content in polymer matrix was 20wt%, the flame-retarded and antistatic polypropylene composites, with 5 phr carbon black and 45 phr flame retardant, reached a surface resistivity of  $7.41 \times 10^5 \Omega$ , LOI value of 30%, vertical combustion performance of V-0, tensile strength of 27.1 MPa and breaking elongation of 74.9%.

**Key words:** polypropylene; flame-retardant; antistatic; filler distribution