



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102046562 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 02

(21) 申请号 200980119165. 8

C04B 35/468 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 03

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/042, 173 2008. 04. 03 US

JP 63307102 A, 1988. 12. 14,

JP 63307102 A, 1988. 12. 14,

CN 101115707 A, 2008. 01. 30,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 11. 25

审查员 陈伟

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/039389 2009. 04. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/011373 EN 2010. 01. 28

(73) 专利权人 塞克姆公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 威尔弗雷德·韦恩·威尔逊

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有

限公司 11012

代理人 王昭林 何可

(51) Int. Cl.

C01B 13/36 (2006. 01)

C01G 23/00 (2006. 01)

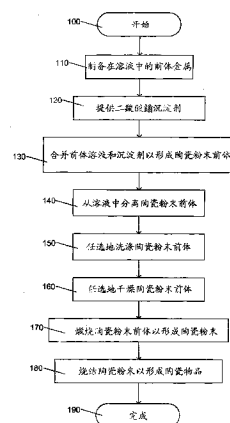
权利要求书3页 说明书18页 附图4页

(54) 发明名称

使用二羧酸镨盐制备改进的陶瓷粉末的方法

(57) 摘要

一种制备陶瓷粉末的方法,所述方法包括提供在溶液中的多种前体材料,其中所述在溶液中的多种前体材料的每一种进一步包括陶瓷粉末的至少一种离子组成物质;将所述在溶液中的多种前体材料与一种二羧酸镨沉淀剂溶液合并以引起所述陶瓷粉末前体在混合溶液中的共沉淀;以及将所述陶瓷粉末前体从所述混合溶液中分离。所述方法可进一步包括煅烧所述陶瓷粉末前体。



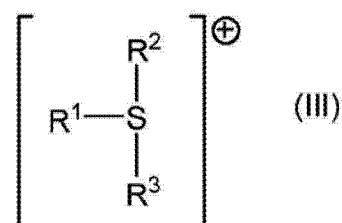
1. 一种制备陶瓷粉末的方法,包括:

将多种前体材料提供在溶液中,其中,所述溶液中的多种前体材料的每一种进一步包括陶瓷粉末的至少一种离子组成物质;

将所述在溶液中的多种前体材料与一种二羧酸镧沉淀剂溶液混合以引起陶瓷粉末前体在混合溶液中的共沉淀;以及

将所述陶瓷粉末前体从所述混合溶液中分离;

其中所述二羧酸镧包括具有通式(III)的叔硫:



其中式(III)中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是包含1到20个碳原子的烷基、包含1到20个碳原子的羟烷基或烷氧烷基、包含6至18个环碳原子的取代或未取代芳基或羟基芳基,当是取代的芳基或羟基芳基时,所述取代包括选自前述的烷基、羟烷基或烷氧烷基中任意的一个或多个取代基,或 R^1 和 R^2 一起与S可形成杂环,或者如果所述杂环包含C=S基团时, R^1 、 R^2 和 R^3 一起与S可形成杂环,其中 R^3 是所述双键中的第二个键。

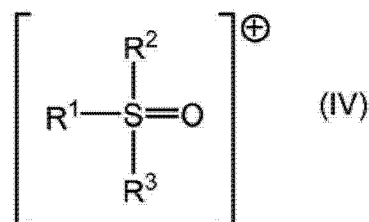
2. 一种制备陶瓷粉末的方法,包括:

将多种前体材料提供在溶液中,其中,所述溶液中的多种前体材料的每一种进一步包括陶瓷粉末的至少一种离子组成物质;

将所述在溶液中的多种前体材料与一种二羧酸镧沉淀剂溶液混合以引起陶瓷粉末前体在混合溶液中的共沉淀;以及

将所述陶瓷粉末前体从所述混合溶液中分离;

其中所述二羧酸镧包括具有通式(IV)的叔氧化硫:



其中式(IV)中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是包含1到20个碳原子的烷基、包含1到20个碳原子的羟烷基或烷氧烷基、包含6至18个环碳原子的取代或未取代芳基或羟基芳基,当是取代的芳基或羟基芳基时,所述取代包括选自前述的烷基、羟烷基或烷氧烷基中任意的一个或多个取代基,或 R^1 和 R^2 一起与S可形成杂环,或者如果所述杂环包含C=S基团时, R^1 、 R^2 和 R^3 一起与S可形成杂环,其中 R^3 是所述双键中的第二个键。

3. 一种制备陶瓷粉末的方法,包括:

将多种前体材料提供在溶液中,其中,所述溶液中的多种前体材料的每一种进一步包括陶瓷粉末的至少一种离子组成物质;

将所述在溶液中的多种前体材料与一种二羧酸镧沉淀剂溶液混合以引起陶瓷粉末前体在混合溶液中的共沉淀;以及

11. 根据权利要求 4 所述的方法,其中与由不包括作为沉淀剂的二羧酸鎘的方法制得的陶瓷粉末相比,所述陶瓷粉末具有至少一种改进的性能,所述改进的性能包括改善的粒度分布、减小的颗粒尺寸、减少的金属杂质和改善的颗粒形貌、改善的成分均匀性、改善的化学计量学控制、改善的再分散性和增强的化学稳定性中的一项或多项。

使用二羧酸鎇盐制备改进的陶瓷粉末的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请与 2008 年 4 月 3 日提交的题目相同的美国临时申请 61/042173 相关并要求该临时申请之权益,该临时申请以全文形式并入本申请。

技术领域

[0003] 本发明涉及改进的陶瓷粉末的制备方法,该制备方法使用二羧酸鎇 (onium dicarboxylate) 化合物作为沉淀剂以从所述金属的溶液中沉淀陶瓷粉末前体,然后将所述陶瓷粉末前体转化为所述需要的金属氧化物材料。所述二羧酸鎇沉淀剂可在制备所述需要的陶瓷粉末的共沉淀步骤中使用,以获得改进的陶瓷材料。

背景技术

[0004] 生产陶瓷粉末是为了各种应用,包括特定的机械元件、机械元件的涂层、在半导体装置(如高 K 介电结构)中、超导装置、运动传感器、燃料电池、装置包装、无源电子元件如电容和更成熟的能量存储装置以及作为改进的工程材料用于从汽车到生物医学装置的各种工业领域。合成和制备陶瓷粉末的许多已有技术包括固相合成如固固扩散、液相合成如沉淀和共沉淀,和利用气相反应物的合成。此外,也可使用大量相关制备技术,包括:喷雾干燥、喷雾焙烧、金属有机物分解、冷冻干燥、溶胶凝胶合成和熔融固化等等。

[0005] 在液相合成方法中,所述金属氧化物通过使用草酸和其某些简单的盐沉淀。然而,使用各种草酸盐带来各种问题,如在陶瓷粉末中的不利污染物。例如,当使用碱或碱土金属的草酸盐时,得到的金属氧化物粉末可能包括含量不可接受的所述碱或碱土金属。又例如,如果添加的草酸盐包括在溶液中起缓冲或络合剂作用的离子例如铵(NH_4^+),溶液的 pH 值的控制可能有困难,从而导致对产品性能失去控制。

[0006] 随着半导体装置的临界尺寸持续缩小,甚至非常低程度的痕量杂质和在材料的原子和分子结构上的甚至非常小的变化的影响变得越来越显著。例如,对于高电容率(permittivity)或高介电常数(dielectric constant) (“高-K”)材料,如果痕量金属杂质或微结构缺陷中任一或其组合变得过高,击穿电压可以变得不可接受的低,导致所述高-K介电材料功能丧失。微结构缺陷来源于例如对粒度分布的很差的控制、颗粒过大,和/或杂质的存在。无论有没有微结构缺陷,金属杂质都可以对介电性能和击穿电压产生不利影响。

[0007] 对于超导材料,众所周知,超导材料的超导性能关键取决于制备超导材料的陶瓷粉末中金属的准确组合。因此,对所有金属组分和任何痕量的金属杂质的控制均成为超导体功能成败的关键。

[0008] 至少由于这些原因,存在对新方法和材料的强烈和不断增长的需求以用于制备所需的陶瓷粉末材料,以获得具有改进的性能的陶瓷粉末,所述改进的性能如改善的粒度分布、减小的颗粒尺寸、减少的金属杂质和改善的颗粒形貌、改善的成分均匀性、改善的化学计量学控制、改善的再分散性和增强的化学稳定性中的一项或多项。

发明内容

[0009] 本发明解决了对用于陶瓷粉末制备的新方法和材料的强烈和不断增长的需求。与由不包括作为沉淀剂的二羧酸镨的方法制得的陶瓷粉末相比,本发明能提供所需的具有改进的性能的陶瓷粉末,所述改进的性能如改善的粒度分布、减小的颗粒尺寸、减少的金属杂质和改善的颗粒形貌、改善的成分均匀性、改善的化学计量学控制、改善的再分散性和增强的化学稳定性中的一项或多项。

[0010] 本发明涉及有机二元酸的镨盐,即作为金属离子沉淀剂的二羧酸镨盐,用于生产制备陶瓷粉末的陶瓷粉末前体。本发明人发现,通过使用本文限定的二羧酸镨,可以获得具有优良且意外改善的性能的陶瓷粉末。

[0011] 在一个实施方案中,所述二羧酸盐是草酸盐。因此,在一个实施方案中,本发明包括使用季、叔或咪唑草酸盐作为用于生产制备所需陶瓷粉末的陶瓷粉末前体的共沉淀过程中的金属沉淀剂,如四烷基铵或磷(季)草酸盐类、三烷基铈(叔)草酸盐类、三烷基氧化铈(叔)草酸盐类和草酸咪唑镨类,包括,例如,草酸四甲基铵、草酸四丁基铵、以及更高的烷基取代的季镨草酸盐中的一种或其混合物。

[0012] 因此,在一个实施方案中,本发明涉及一种制备陶瓷粉末的方法,包括:

[0013] 在溶液中提供多种前体材料,其中,所述在溶液中的多种前体材料的每一种进一步包括陶瓷粉末的至少一种离子组成物质;

[0014] 将所述在溶液中的多种前体材料与一种二羧酸镨沉淀剂溶液混合以引起所述陶瓷粉末前体在混合溶液中的共沉淀;以及

[0015] 将所述陶瓷粉末前体从所述混合溶液中分离。

[0016] 在一个实施方案中,所述沉淀剂溶液基本没有铵离子。

[0017] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种制备陶瓷粉末的方法,包括:

[0018] 在溶液中提供多种前体材料,其中,所述溶液中的多种前体材料的每一种进一步包括陶瓷粉末的至少一种离子组成物质;

[0019] 将所述在溶液中的多种前体材料与一种基本没有铵离子的草酸镨沉淀剂溶液混合以引起所述陶瓷粉末前体在混合溶液中的共沉淀;

[0020] 将所述陶瓷粉末前体从所述混合溶液中分离;

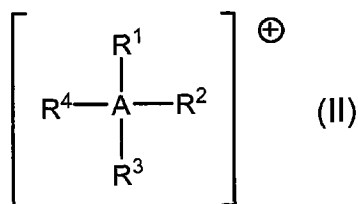
[0021] 将分离的陶瓷粉末前体煅烧形成陶瓷粉末;

[0022] 将所述陶瓷粉末形成坯体;以及

[0023] 烧结所述坯体。

[0024] 在一个实施方案中,所述二羧酸镨包括具有通式(II)的季镨:

[0025]

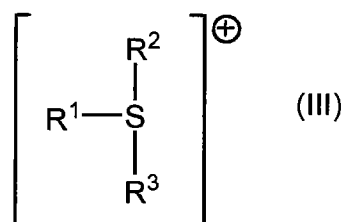


[0026] 其中式(II)中,A是氮或磷原子, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地是包含1到大约20个碳原子的烷基、包含1到大约20个碳原子的羟烷基或烷氧烷基、包含6至18个环碳原子的取代或未取代芳基或羟基芳基,当取代时,所述取代包括选自前述的烷基、羟烷基或烷氧烷

基中任意的一个或多个取代基,或 R^1 和 R^2 一起与 A 可形成杂环,或者如果所述杂环包含 $C = A$ 基团时, R^1 、 R^2 和 R^3 一起与 A 可形成杂环,其中 R^3 是所述双键中的第二个键。

[0027] 在一个实施方案中,所述二羧酸鎇包括具有通式 (III) 的叔鎇:

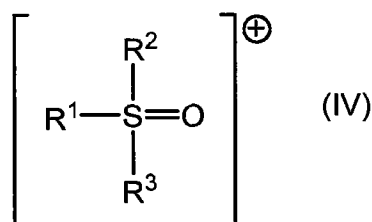
[0028]



[0029] 其中式 (III) 中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是包含 1 到大约 20 个碳原子的烷基、包含 1 到大约 20 个碳原子的羟烷基或烷氧烷基、包含 6 至 18 个环碳原子的取代或未取代芳基或羟基芳基,当取代时,所述取代包括选自前述的烷基、羟烷基或烷氧烷基中任意的一个或多个取代基,或 R^1 和 R^2 一起与 A 可形成杂环,或者如果所述杂环包含 $C = S$ 基团时, R^1 、 R^2 和 R^3 一起与 A 可形成杂环,其中 R^3 是所述双键中的第二个键。

[0030] 在一个实施方案中,所述二羧酸鎇包括具有通式 (IV) 的叔氧化鎇:

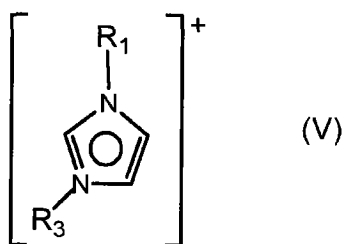
[0031]



[0032] 其中式 (IV) 中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是包含 1 到大约 20 个碳原子的烷基、包含 1 到大约 20 个碳原子的羟烷基或烷氧烷基、包含 6 至 18 个环碳原子的取代或未取代芳基或羟基芳基,当取代时,所述取代包括选自前述的烷基、羟烷基或烷氧烷基中任意的一个或多个取代基,或 R^1 和 R^2 一起与 A 可形成杂环,或者如果所述杂环包含 $C = S$ 基团时, R^1 、 R^2 和 R^3 一起与 A 可形成杂环,其中 R^3 是所述双键中的第二个键。

[0033] 在一个实施方案中,所述二羧酸鎇包括具有通式 (V) 的咪唑鎇:

[0034]



[0035] 其中式 (V) 中, R^1 和 R^3 各自独立地是包含 1 到大约 20 个碳原子的烷基、包含 1 到大约 20 个碳原子的羟烷基或烷氧烷基、包含 6 至 18 个环碳原子的取代或未取代芳基或羟基芳基,当取代时,所述取代包括选自前述的烷基、羟烷基或烷氧烷基中任意的一个或多个取代基。

[0036] 在一个实施方案中,所述二羧酸鎇包括草酸盐、丙二酸盐、琥珀酸盐、戊二酸盐、己二酸盐、碳酸盐、马来酸盐、富马酸盐、邻苯二甲酸盐、间苯二甲酸盐和对苯二甲酸盐中的一

[0049] 在整个说明书和权利要求中,范围及比例限制可能结合在一起。可以理解,除非特别说明,否则,“一(a)”、“一(an)”和/或“所述(the)”可能包括一个或多个,而且术语的单数形式还包括其复数形式。在说明书和权利要求中指定的所有组合可以任意方式合并,并且一组元素中的任何一个或多个单个元素可以从所述一组元素中省略或者限制。

[0050] 在上述的综述中简要介绍的本发明的某些实施方案将在下面的说明和附图中更详细地描述,以便本领域技术人员能够制造和使用本发明。

[0051] 二羧酸鎔

[0052] 本文所用的二羧酸鎔包括二羧酸季铵类、二羧酸季磷类,二羧酸叔铈类、二羧酸叔氧化铈类和二羧酸咪唑鎔。所述二羧酸可能是草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、碳酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸,前述化合物的任意的混合物和/或组合。在一个实施方案中,所述二羧酸不是碳酸。正如本领域技术人员所知,当特定金属离子的二羧酸盐已知形成可溶性螯合物,而不是形成不溶性沉淀物,这些二羧酸金属组合不在本发明的范围内,因为沉淀剂的目的是沉淀作为不溶性二羧酸盐的各自的金属离子。

[0053] 在一个实施方案中,所述二羧酸鎔溶液包括草酸有机鎔。在一个实施方案中,所述草酸鎔包括草酸四烷基铵。在一个实施方案中,所述二羧酸鎔是草酸四甲基铵。双(四甲基铵)草酸,25%水溶液可购自德克萨斯州奥斯汀的塞彻姆公司。其它二羧酸鎔可通过适当的氢氧化鎔和二羧酸反应制得。

[0054] 在一个实施方案中,所述二羧酸鎔溶液包括两种不同的二羧酸鎔的混合物。在一个实施方案中,所述二羧酸鎔溶液包括具有小的烷基如所有甲基或乙基基团的第一个草酸四烷基鎔和具有更大烷基如大于四个碳原子(在一个实施方案中大于8个碳原子)的烷基的第二个草酸四烷基鎔。对于更长链的烷基基团,该基团可能是分枝的或不分枝的。烷基链的长度的变化可用于调整所生产的陶瓷粉末的特征。例如,在一个实施方案中,使用草酸四甲基铵和草酸四丁基铵的组合,可能获得双峰粒度分布。在一个这样实施方案中,在双峰颗粒尺寸中两个颗粒尺寸范围中的每一个都是窄分布。在一个实施方案中,两个颗粒尺寸范围的组合提供改进的颗粒堆积,因此当陶瓷粉末后来形成最终的陶瓷物品时,获得更加致密的陶瓷物品。

[0055] 在一个实施方案中,所述二羧酸鎔沉淀剂溶液的pH值为大约5至大约14,并在一个实施方案中为pH7到大约pH13,而在另一个实施方案中为大约pH8到大约pH12,并且在一个实施方案中,pH值为大约9。pH值可通过添加氢氧化鎔调节。在一个实施方案中,pH值通过使用与作为沉淀剂使用的二羧酸鎔相对应的氢氧化鎔调节。在一个实施方案中,一种不同的氢氧化鎔可用于调节pH值。例如,当使用一种更昂贵的二羧酸鎔时,可用更常用的氢氧化鎔如氢氧化四甲基铵调节pH值。在一个实施方案中,足够浓度的氢氧化鎔包含在沉淀剂溶液中,以将混合的金属前体溶液和沉淀剂溶液的pH值提高至从大约11到大约14的pH值范围。获得这么高的pH值有助于确保所有的金属离子在所述陶瓷粉末前体中沉淀。

[0056] 在一个实施方案中,所述二羧酸鎔通常以通式I表示:

[0057] $A_x(\text{二羧酸})$ (I)

[0058] 其中式I中,A是鎔基团,所述二羧酸阴离子如上定义,而x是由A的价态确定的整数。如果A是单电荷,x=2;如果A是双电荷,x=1,如果A是三电荷或更高电荷,相应

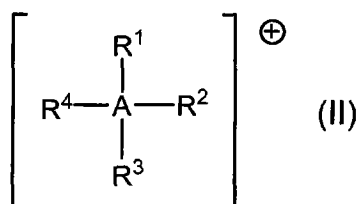
地修改 x 和草酸或其它二羧酸阴离子的数量。例如,如果 A 是包含四个正电荷的多鎇离子,将有两个二羧酸阴离子。如本文所用,所述鎇基团是季铵基团、季磷基团、叔铈基团、叔氧化铈基团和咪唑鎇基团之一或其组合或混合物。组合将是含有两个彼此相同或不同的鎇基团的分子,混合物将是分散在单一介质中的两种或更多种不同的鎇化合物。

[0059] 在一个实施方案中,所述鎇离子不包括铵离子。在另一个实施方案中,所述鎇离子不包括任何铵离子,伯,仲或叔铵离子。如本文所用,当公开材料的溶液或混合物不包括或没有或基本没有指定成分、离子或材料时,所述指定成分、离子或材料没有刻意添加至所述溶液或混合物。当公开材料的溶液或混合物不包括、没有或基本没有所述指定成分时,可能的是一定量的所述特定成分、离子或材料可能作为不可避免的或意外的杂质存在。

[0060] 在一个实施方案中,使用了具有非常低的痕量金属污染的二羧酸鎇。在一个实施方案中,任何单一金属杂质的金属含量低于大约十亿分之十 (10ppb),在一个实施方案中,任何单一金属杂质的金属含量低于大约 5ppb,在一个实施方案中,任何单一金属杂质的金属含量低于大约 1ppb。在二羧酸鎇中如此低量的金属杂质可能需要对氢氧化鎇或二羧酸鎇的其它来源进行大量预处理。

[0061] 在一个实施方案中,根据本发明可使用的所述鎇离子是以式 II 表示的季铵离子和季磷离子:

[0062]



[0063] 其中式 (II) 中, A 是氮或磷原子, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地是包含 1 到大约 20 个或 1 到大约 10 个碳原子的烷基、包含 2 到大约 20 个或 2 到大约 10 个碳原子的羟烷基或烷氧烷基、包含 6 至 18 个环碳原子的取代或未取代芳基或羟基芳基,或 R^1 和 R^2 一起与 A 可形成杂环,或者如果所述杂环包含 $C = A$ 基团时, R^1 、 R^2 和 R^3 一起与 A 可形成杂环,其中 R^3 是所述双键中的第二个键。在所述烷氧烷基中,烷基部分和烷氧基部分的每一个可包括 1 到大约 20 个碳原子。

[0064] 烷基的 R^1 - R^4 可能是直链或支链的,并且含有 1 到 20 个碳原子的烷基的具体实例包括:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、异癸基、十二烷基,十三烷基,异十三烷基,十六烷基和十八烷基。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 也可是含 2 至 5 个碳原子的羟烷基,如羟乙基和羟丙基、羟丁基和羟戊基等的各种异构体。在一个实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地是含 1 至大约 5 个碳原子的烷基和 / 或羟烷基。烷氧烷基的具体实例包括乙氧乙基、丁氧甲基、丁氧丁基等。各种芳基和羟基芳基的具体实例包括苯基、苄基和等价基团,其中苯环被一个或多个羟基取代。芳基和羟基芳基可由,例如, C_1 至 C_{20} 的烷基取代。大多数情况下, R^1 至 R^4 是低级烷基,如甲基。

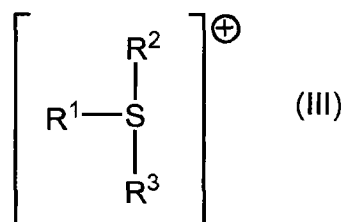
[0065] 在一个实施方案中, R^1 至 R^4 基团中的任一个是含 1 至大约 5 个碳原子的烷基和 / 或羟烷基。因此,在式 (II) 的一个实施方案中,其中 $A = N$ 且其中二羧酸是草酸,所述草酸季铵包括草酸四烷基铵。草酸铵类的具体实例包括草酸四甲基铵 (TMAO)、草酸四乙基铵 (TEAO)、草酸四丙基铵、草酸四丁基铵 (TBAO),草酸四 -n- 辛基铵、草酸甲基三乙基铵、草酸

二乙基二甲基铵、草酸甲基三丙基铵、草酸甲基三丁基铵、草酸十六烷基三甲基铵、草酸三甲基羟乙基铵、草酸三甲基甲氧乙基铵、草酸二甲基二羟乙基铵、草酸甲基三羟乙基铵、草酸苯基三甲基铵、草酸苯基三乙基铵、草酸苄基三甲基铵、草酸苄基三乙基铵、草酸二甲基吡咯烷鎓、草酸二甲基哌啶鎓、草酸二异丙基咪唑鎓、草酸 N-烷基吡啶鎓等。在一个实施方案中,按照本发明所用的草酸季铵是 TMAO 和 TBAO。如上所述,合适的二羧酸阴离子可被取代为所述草酸以形成相应的鎓盐。

[0066] 根据本发明使用的式 (II) 其中 A = P 表示的草酸季磷的实例包括草酸四甲基磷、草酸四乙基磷、草酸四丙基磷、草酸四丁基磷、草酸三甲基羟乙基磷、草酸二甲基二羟乙基磷、草酸甲基三羟乙基磷、草酸苯基三甲基磷、草酸苯基三乙基磷和草酸苄基三甲基磷等。

[0067] 在另一个实施方案中,根据本发明可使用的鎓离子是通式 III 代表的叔硫离子:

[0068]



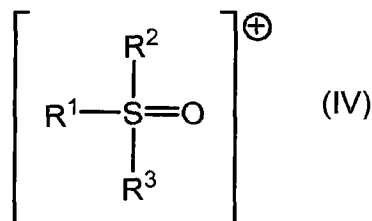
[0069] 其中式 (III) 中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是包含 1 到大约 20 个碳原子的烷基、包含 1 到大约 20 个碳原子的羟烷基或烷氧烷基、包含 6 至 18 个环碳原子的取代或未取代芳基或羟基芳基,当取代时,所述取代包括选自前述的烷基、羟烷基或烷氧烷基中任意的一个或多个取代基,或 R^1 和 R^2 一起与 A 可形成杂环,或者如果所述杂环包含 C = S 基团时, R^1 、 R^2 和 R^3 一起与 A 可形成杂环,其中 R^3 是所述双键中的第二个键。在所述烷氧烷基中,烷基部分和烷氧基部分的每一个可包括 1 到大约 20 个碳原子。

[0070] 在一个实施方案中, R^1 、 R^2 和 R^3 可以是所述季鎓实施方案中 R^1 - R^4 公开的任选的基团中的任意基团。

[0071] 式 III 表示的所述叔硫的实例包括草酸三甲基硫、草酸三乙基硫、草酸三丙基硫等。

[0072] 在另一个实施方案中,根据本发明可使用的鎓离子是由通式 IV 表示的叔氧化硫离子:

[0073]



[0074] 其中式 IV 中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是包含 1 到大约 20 个碳原子的烷基、包含 1 到大约 20 个碳原子的羟烷基或烷氧烷基、包含从 6 至 18 个环碳原子的取代或未取代芳基或羟基芳基,当取代时,所述取代包括选自前述的烷基、羟烷基或烷氧烷基中任意的一个或多个取代基,或 R^1 和 R^2 一起与 A 可形成杂环,或者如果所述杂环包含 C = S 基团时, R^1 、 R^2 和 R^3 一起与 A 可形成杂环,其中 R^3 是所述双键中的第二个键。在所述烷氧烷基中,烷基部分和烷氧基部分的每一个可包括 1 到大约 20 个碳原子。

的问题。

[0086] 虽然可用于本发明的各种金属离子具有宽范围的溶解度,但是本领域技术人员可以确定适当的抗衡离子和/或螯合物用于本发明。这种选择的一个重要标准是所述抗衡离子和/或螯合剂在煅烧步骤中应能够在空气中热分解,以便不残留在形成的陶瓷粉末中。

[0087] 制备方法

[0088] 在一个实施方案中,对于形成水溶液草酸沉淀的粉末,适宜的温度范围为 35℃ 到 110℃,并在另一个实施方案中为大约 65℃ 到大约 95℃。在一个实施方案中,对于形成水溶液草酸沉淀的粉末,适宜的温度范围为 85℃ 到 90℃。

[0089] 本领域技术人员可以理解,本发明所述方法和技术可以用来制备许多不同类型的混合的金属氧化物(陶瓷粉末前体)和陶瓷粉末。因此,虽然本发明强调所述方法和技术在制备用于电能存储装置(如掺杂或组合物改性的钛酸钡)和作为在半导体应用中使用的低-k 介电材料的陶瓷粉末中的应用,相同或类似的方法和技术可用于制备其它金属氧化物和陶瓷粉末,而这些金属氧化物和陶瓷粉末可能会发现在制造包括基于陶瓷粉末的零件的各种组件、设备和材料等中的应用。

[0090] 金属草酸盐一般是非水溶的,所述金属草酸盐颗粒一般容易从形成它们的液体中过滤,并且很容易处理。例如,以下化合物的草酸盐已知是具有低水溶性:铝、钡、铋、镉、钙、铈(III)、铬(II)、钴、铜、稀土、镓、铁(II)、铅、镁、锰、汞、镍、银、铟、铊(I)、钍、铀、钇和锌。虽然不是每个组合都已测试过,但相信本文所披露的形成草酸盐(而不是在高 pH 值的氢氧化物)的金属具有非常低的溶解度,从而将形成所需的陶瓷粉末前体。

[0091] 在通过从溶液中共沉淀前体混合物制备陶瓷粉末前体的湿化学法中,少量沉淀剂和水通常会包含在产品沉淀物的微孔和纳米孔中。同样,少量沉淀剂和水也将吸附在产品沉淀物表面。在该产品沉淀物的空气煅烧中,草酸盐阴离子大约一半的氧在其热分解中变成混合的氧化物的一部分,而另一半氧与所有的碳通过氧化转化为二氧化碳气体。各种残留物被热分解和氧化,从而完全转化为气体产物,例如水、氨气、一氧化碳、二氧化碳、氮气、氧化亚氮、一氧化氮、二氧化氮和二氧化硫或氧化磷。同样的分解通常适用于任何可以选作增溶螯合剂(如下所述)的 2-羟基羧酸或其它有机化合物。

[0092] 在一个实施方案中,不需要洗涤沉淀的粉末以除去残留的沉淀剂,因为所述草酸镧残留和其它残留物在煅烧步骤中完全挥发掉了。然而,在一些实施方案中,要进行去离子(DI)水或蒸馏水洗涤步骤,或其它洗涤步骤。因此,通过使用含非金属离子的二羧酸镧,将含量成比例的水溶性水合及螯合金属离子物质的水溶液沉淀为二羧酸盐,例如,草酸盐,并经空气中煅烧转化为相应的金属氧化物。混合后的陶瓷粉末前体从而形成所需的陶瓷粉末。

[0093] 与由不包括作为沉淀剂的二羧酸镧的方法制得的同样的陶瓷粉末相比,以此种方式将高介电常数煅烧的陶瓷粉末前体制备成陶瓷粉末得到具有改进的性能的高纯度陶瓷粉末,所述改进的性能如改善的粒度分布、减小的颗粒尺寸、减少的金属杂质和改善的颗粒形貌、提高的成分均匀性、改进的化学计量学控制、改进的再分散性和增强的化学稳定性中的一项或多项。由这些煅烧的湿化学法制备的陶瓷粉末前体形成的陶瓷的微观结构在颗粒尺寸上是均匀的,更小的颗粒尺寸也是一个优点。由于所述陶瓷粉末的这些改进的特性,使用本发明的陶瓷粉末制备的物品的电学性能得以改进,从而获得更高的相对介电常数和提

高的电介质击穿强度。如果需要的话,随后用热等静压 (hot isostatic pressing) 使烧结陶瓷体内的孔洞消除以获得进一步改善。在一个实施方案中,因为本发明提供制备颗粒尺寸在纳米尺度上的陶瓷粉末的方法,无需这种等静压来获得最终的陶瓷产品所需的电学性能。

[0094] 在一个示例性实施方案中,所述前体金属的溶液可以混合和 / 或加热 (例如,加热至 80℃)。按重量百分比以成比例的量为每一种所需陶瓷粉末前体提供所述金属前体。

[0095] 一种单独的合适的二羧酸镧溶液,多少要比所需的等于所述前体金属溶液中的金属离子含量的量过量些,在一个示例性实施方案中,用去离子水制备并加热到 85-90℃。

[0096] 在一个实施方案中,通过同轴射流混合器同时泵抽所述加热的成分流以混合所述两种溶液。制备并过滤共沉淀的陶瓷粉末前体浆体,可选地用去离子水洗涤并干燥。或者,所述陶瓷前体粉末可通过离心沉积或其它某些技术收集。所述陶瓷粉末前体在适当的条件下煅烧,如在大约 200℃ 到大约 1500℃ 的温度范围内在空气中在适当的石英玻璃 (熔融石英) 盘或管中煅烧大约 1 分钟到大约 24 小时,形成所述陶瓷粉末。在空气中煅烧提高了所述非金属 (例如,碳、氢、氮、氧、硫、磷等) 的分解率。

[0097] 在一个实施方案中,所述陶瓷粉末前体在大约 400℃ 到大约 1350℃ 的温度范围内煅烧大约 30 分钟至 24 小时。在一个实施方案中,所述陶瓷粉末前体在大约 600℃ 到大约 1200℃ 的温度范围内煅烧。在一个实施方案中,所述陶瓷粉末前体在高于 800℃ 的温度下煅烧。应指出煅烧必须在足以分解在所述陶瓷粉末前体中的所述金属草酸盐和任何金属氢氧化物的温度下进行,但不应高到将所述陶瓷粉末颗粒熔融到一起。因此,所述煅烧温度应在略高于需要分解所述陶瓷粉末前体成为陶瓷粉末的最低值到低于导致所述陶瓷粉末颗粒熔融到一起 (这将在后续的烧结步骤中进行) 的温度内。煅烧的时间和 / 或温度可根据需要适当调整,以获得非金属的彻底清除、所述金属草酸盐和任何金属氢氧化物完全转化为金属氧化物,并获得所述陶瓷粉末包括的金属氧化物之间的完全反应。本领域技术人员可以确定适当的煅烧时间。

[0098] 在一个实施方案中,煅烧步骤后获得的陶瓷粉末进而烧结形成在一种底物上的陶瓷物品或结构。如本领域所公知的,在烧结之前,可能形成适当成模的或成型的坯体,所述坯体具有对于所需结构的陶瓷物品合适的尺寸、形状和 / 或结构。在一个实施方案中,烧结在大约 1000℃ 到大约 3000℃ 的温度范围内进行。在一个实施方案中,烧结在大约 1500℃ 到大约 2500℃ 的温度范围内进行。烧结持续一段合适的时间,例如大约 1 分钟到大约 24 小时范围内的时间。本领域技术人员可以根据将要烧结的材料和烧结的所需产品决定烧结时间。

[0099] 在一个实施方案中,所述产品用于制造电能储存单元,如美国专利 7033406 B2 所述的,其中包括根据本发明获得的陶瓷粉末如何在电能存储单元中使用。美国专利 7033406 B2 公开的内容包括更多的细节,尤其涉及制造电能储存单元的教导,本文以全文引用方式将其内容并入本申请。

[0100] 图 1 是说明根据本发明的陶瓷粉末制造技术的流程图。该方法始于步骤 100。在步骤 110 中,所述合适的前体材料,例如,可溶性螯合物和其它前体,以溶液提供。接下来,在步骤 120 中,提供所述二羧酸镧沉淀剂。这两种材料在步骤 130 中混合以通过共沉淀反应形成所需的陶瓷粉末前体。一旦形成所述陶瓷粉末前体,在步骤 140 中可以使用适当的

分离设备和技术将其从形成它的溶液中分离。可以采用的其它后沉淀步骤包括：可选地在步骤 150 中洗涤所述陶瓷粉末前体，可选地在步骤 160 中干燥所述陶瓷粉末前体（无论是进行所述可选洗涤步骤 150，都可进行该步骤），以及步骤 170 所示的煅烧所述陶瓷粉末前体以形成所述陶瓷粉末。当完成步骤 170 时，形成所述陶瓷粉末的方法就完成了。在一个实施方案中，所述陶瓷粉末之后形成坯体（未显示），然后烧结形成陶瓷物品，如步骤 180 所示。所述方法终止于步骤 190。

[0101] 在一个实施方案中，所述两股配料流，一股包含所有的金属离子化合物前体的水溶液而另一股含有所述二羧酸镧的水溶液，在一种流体射流柱中同时连续地一起反应，所述流体射流柱提供高紊流能量环境。所述配料流可以被加热，例如，加热到大约 65℃ 至大约 110℃ 范围内的温度，并且在一个实施方案中，大约 85℃。所述饱和或近饱和的市售的和专门制造的前体水溶液的总体积通常比二羧酸镧水溶液的体积大。本申请中对于所述流体射流柱通常有两种选择：(1) 将前者流率成比例地调整到大于后者的流率，通过对所述两股流体施加相同的驱动压力保持相等的流速，但前者的喷嘴的横截面面积成比例地大于后者的喷嘴的横截面面积；和 (2) 用成比例的体积的去离子水稀释后者的体积，从而降低所述沉淀剂的浓度。两股流体体积相等，喷嘴是类似的，流率相同，施加的驱动压力相同。但是处理的液量一般比第一种选择的量更大。第一种选择具有使液体处理量和去离子水的使用最少的显著优势。这种流体射流柱混合技术的实例在美国专利 5087437 中有所介绍。进一步的细节，特别是其有关流体射流柱混合技术的教导可参考美国专利 5087437，这里以全文引用方式将其内容并入本文。

[0102] 在其它实施方案中，可使用其它技术和设备混合所述配料流，例如：(1) 将一个器皿中的一种溶液倒入另一个器皿中的另一种溶液中，并采用机械或超声波混合，和 (2) 计量地将在一个器皿中的溶液以某个给定的流率加入在另一个器皿中的另一种溶液，并使用机械或超声波混合。许多其它的混合技术对本领域技术人员而言是已知的。

[0103] 相比于现有技术的方法，本发明对共沉淀提供了显著的优势。例如，当一种强碱性的氢氧化物单独作为沉淀剂使用时，产生胶质无定形水合氢氧化物。这些沉淀物难以过滤，例如，堵塞过滤筒，而且母液需要漫长的回流时间，通常在 93℃ 大气压下 8 至 12 小时，以致密化并转化为晶体状态。

[0104] 这些涉及使用强碱性氢氧化物或草酸铵作为沉淀剂的问题都可以通过选择本发明的二羧酸镧作为沉淀剂而加以规避。作为沉淀剂，二羧酸镧具有通过在所述陶瓷粉末前体的空气中煅烧步骤中转化为气态产物能够被热分解和被氧化掉的优势。

[0105] 不像水合氢氧化物沉淀物，本发明的所述草酸盐沉淀物，即所述陶瓷粉末前体，当在例如 85℃ 大气压力下的水溶液中形成时，基本是晶体，很容易过滤，在烘箱中例如 85℃ 下容易且快速地干燥，并且然后通过空气中在煅烧石英玻璃（熔融石英）管中在室温到大约 1500℃ 下，在一个实施方案中大约 800℃ 下，煅烧转换为所需的氧化物（或混合的氧化物）陶瓷粉末。这些温度是示例性的，类似的结果可能用稍低的温度实现。在一个实施方案中，为了避免所述二羧酸共沉淀物在随后的烘箱干燥中不想要的分解，大约 100℃ 到大约 160℃ 的温度是足够的，并且明显更高的温度应加以避免。在一个实施方案中，所述干燥温度保持在大约 85–90℃，并在另一个实施方案中，所述干燥温度大约为 120℃。

[0106] 不像所述碱金属氢氧化物，本发明的二羧酸镧不会导致难以去除的金属离子如钠

离子或钾离子对所述粉末产品的污染。

[0107] 不像所述草酸铵方法,当使用根据本发明的二羧酸镧时,容易调整 pH 值到所需的高范围并便于保持稳定一致的 pH 值,并且所得结果远远优越。当使用铵离子时,氨可能会从溶液中蒸发损失,从而导致溶液中的 pH 值漂移变化而必须经常监测和定期补偿以维持所需的 pH 值。此外,蒸发的氨产生刺激性气味并造成额外的环境问题。用所述镧基溶液这些问题不会发生,例如,使用氢氧化镧调整 pH 值,其中所述镧离子对应于使用的二羧酸镧的镧离子。

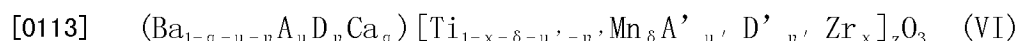
[0108] 本发明的一个重要特点是公开的方法提供了制备具有单一钙钛矿相的陶瓷粉末的方法,其中所述组合物包含钙钛矿相的单一化合物(例如, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$),而不是含各种成分的化合物的混合物或者所有成分并不都在一种单一化合物中的混合物(例如, BaTiO_3 和 SrTiO_3 的混合物),其中,当煅烧时可能产生陶瓷粉末但不是本发明所需且可获得的陶瓷粉末。

[0109] 本发明所述的二羧酸镧通常比现有技术的化合物如不太溶于水的草酸铵更溶于水。例如,在 20℃ 下草酸铵在水中的溶解度为大约 0.3586M,或大约 4.25%。相比之下,在 20℃ 下草酸四甲基铵在水中的溶解度为大约 2.65M,或大约 62.6%。二羧酸镧较高的溶解度提供了在更高浓度的溶液中使用,从而产生更少的废物的能力。

[0110] 当进行所述共沉淀反应时,使用上述二羧酸镧溶液作为沉淀剂,在一个实施方案中,与现有技术相比所述粉末粒度分布范围缩小了大约 40% 或更多,并且所述粉末是自由流动的。通过所述粉末在透明塑料或玻璃容器中的运动观察所述自由流动的粉末特征。在一个实施方案中,所述粉末颗粒尺寸明显减小并且所述颗粒形状更均匀。在一个实施方案中,与现有技术相比所述粉末颗粒尺寸减少大约 40% 或更多。由于使用了高纯度二羧酸低金属镧,在产生的粉末中所述金属离子污染水平大大降低。

[0111] 因此,由此产生的浆体从所述混合容器中转移到一种过滤或分离装置。所述沉淀物从所述液相分离以及沉淀物的分离可以使用多种设备和技术进行,包括:常规过滤、真空过滤、离心分离、沉积、喷雾干燥或冷冻干燥等等。所述过滤后的粉末根据需要可以进行各种洗涤、烘干和煅烧步骤。

[0112] 在一个实施方案中,根据本发明的方法可应用到用作电介质使用的陶瓷粉末的制备。在一个示例性实施方案中,所述陶瓷粉末包括一种掺杂的钡-钙-锆-钛酸。在一个实施方案中,所述掺杂的钡-钙-锆-钛酸包括具有通式 VI 的组合物:



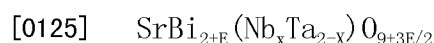
[0114] 其中式 (VI) 中, A = 银, A' = 镉、铟、钛、钇、镱或镓; D = 钆、镨、钕或钷; D' = 铈或钼; $0.10 \leq x \leq 0.25$; $0 \leq \mu \leq 0.01$; $0 \leq \mu' \leq 0.01$; $0 \leq \nu \leq 0.01$; $0 \leq \nu' \leq 0.01$; $0 \leq \delta \leq 0.01$; $0.995 \leq z \leq 1$; 及 $0 \leq \alpha \leq 0.005$, 如美国专利 6078494 所述,进一步的细节可参考该文献,这里以全文方式将其内容并入本文。该专利包含有关所述陶瓷粉末作为电介质材料用于形成多层电容器的教导。

[0115] 在一个实施方案中,根据本发明的方法可以用于从所述陶瓷粉末制备高 K 介电材料。多种高 K 介电材料可以根据本发明制备,包括,例如,硅酸锆、硅酸钆、氧化镧、 La_2O_3 、氧化钆、 HfO_2 、氧化锆、 ZrO_2 、氧化铈、 CeO_2 、硅酸铋、 $\text{Bi}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$ 、二氧化钛、 TiO_2 、氧化钽、 Ta_2O_5 、氧化钨、 WO_3 、氧化钇、 Y_2O_3 、 LaAlO_3 、BST ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$)、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 、 SiTiO_3 、 PbZrO_3 、

[0122] 在一个实施方案中,有用的原子是在 ABO_x 钙钛矿材料中的那些,其中 B 位点可以是钛、锆、钪、钽、铌、钼、钨、钒或磷中的一种或多种,并且其中相应的 BO_x 可能被称为钛酸盐、锆酸盐、钪酸盐、钽酸盐、铌酸盐、钼酸盐、钨酸盐、钒酸盐、锡酸盐和磷酸盐。虽然人们认识到磷不是一种金属,但磷酸盐可按照本发明使用,类似于 BO_x 离子。

[0123] 在一个实施方案中,根据本发明的方法可用于制备铜系氧化物,特别是铀和钚用于核反应堆,如美国专利 7169370 所公开的,其中包含关于获得共沉淀的铜系元素(特别是在氧化态(IV))的教导。进一步的细节可参考美国专利 7169370,因其关于共沉淀的铜系元素的教导,这里通过引用将该专利并入本文。

[0124] 在一个实施方案中,根据本发明的方法可用于制备有以下经验公式的铽铋铌钽酸盐:



[0126] 其中 E 是表示化学计量过量的铋的从 0 到 2 的数字, x 为表示从 0.01 到 0.9 的铌的量的数字。在一个实施方案中, x 的范围是从 0.4 到 0.8,而在另一个实施方案中, x 的范围从 0.5 至 0.6,并在一个实施方案中是 0.56。E 可以从 0 到 2,在一个实施方案中是从 0.1 到 0.3,并在一个实施方案中是 0.18。这些化合物更充分地披露于美国专利 5784310 中,进一步的细节请参考该文献,因其关于这些化合物和其制备方法的教导,这里通过引用将该专利并入本文。

[0127] 在一个实施方案中,根据本发明的方法可用于制备橄榄石型 LiFePO_4 ,它可能用少量离子如 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 掺杂以提高导电性。最近,这种化合物已被确定是可能作为电极材料适用于锂离子电池的材料。

[0128] 在一个实施方案中,根据本发明的方法可用于制备层间化合物如 LiMn_2O_4 和 LiCoO_2 以用于二级锂离子电池。

[0129] 在另一个实施方案中,根据本发明的方法可用于制备具有下式的氧化物:



[0131] 其中 x 的范围是从大约 0.05 到大约 0.5, δ 反映了由 Co 掺杂程度造成的化学计量差异。这类化合物在程等发表的“钴掺杂氧化镧烧绿石氧化物的甲烷的催化燃烧 (Catalytic combustion of methane over cobalt doped lanthanum stannate pyrochlore oxide)”,《催化通信 (Catalysis Communications)》,卷 9,第 5 期,2008 年 3 月 20 日,690-695 页中公开。

[0132] 如本申请所披露的,与现有技术中的方法制得的陶瓷粉末相比,根据本发明的方法可用于提供具有改进的性能的各种陶瓷粉末,所述改进的性能如改善的粒度分布、减小的颗粒尺寸、减少的金属杂质和改善的颗粒形貌、改善的成分均匀性、改进的化学计量学控制、改进的再分散性和增强的化学稳定性中的一项或多项。

[0133] 所述混合物中的每个粉末越细小,所述粉末的颗粒表面与体积比更高。这意味着对于将发生固固扩散的粉末,每粉末的单位重量形成更大的表面积。此外,在高温(例如,煅烧温度)下要花费更长的时间产生更令人满意的最终产品。

[0134] 本发明所述的陶瓷粉末的制备方法产生窄粒度分布和颗粒尺寸更小的高纯度粉末。由这些煅烧的湿化学法制备的粉末形成的陶瓷的微结构在粒度上是均匀的。使用这些陶瓷粉末制得的所述陶瓷制品的电学性能被改善,从而获得更高的相对介电常数和增强的

电介质击穿强度。

[0135] 所述陶瓷粉末产品的所述颗粒尺寸和粒度分布可由合适的方式确定,如激光粒度计。合适的激光粒度计是科尔特™LS230 激光粒度计。该仪器可以测量下限为大约 0.04 微米(40 纳米)的颗粒尺寸。更小的颗粒尺寸可用扫描电子显微镜(SEM)测定。

[0136] 在一个实施方案中,当依照本发明制备的陶瓷粉末用作电介质材料时,所述电介质材料呈现出显著改善的电介质击穿电压。用于测试电介质击穿电压的合适的方法是 ASTM D149-97a(2004),“固体电绝缘材料在商业电频率下的介电击穿电压和介电强度的标准测试方法”。我们认为,改进的电介质击穿电压源自一种或多种降低的碱金属离子污染、获得的降低的粒径尺寸、改善且显著降低的粒度分布和/或通过使用高纯度草酸铈获得的可达到的改进的纯度,所述高纯度草酸铈如从塞彻姆公司购得的草酸四甲基铵。

[0137] 在一个实施方案中,依照本发明制备的陶瓷粉末前体在煅烧形成陶瓷粉末之前不研磨。在一个实施方案中,依照本发明制备的陶瓷粉末前体在烧结所述陶瓷粉末形成陶瓷制品之前不研磨。众所周知,研磨操作,如球磨,可导致所述陶瓷粉末前体和/或陶瓷粉末被制备所述磨粉的材料污染,从而增加了最终的陶瓷制品的污染。

[0138] 实施例与比较例

[0139] 采用草酸四甲基铵沉淀草酸钡锶钛制备的钡锶钛酸(BST)粉末(实施例1)与采用草酸铵作为沉淀剂(比较例1)对比:

[0140] 制备含有 0.060M 硝酸钡、0.040M 硝酸锶和 0.10M 二(2-羟基丙酸)二氢氧化二铵合钛(IV)的水溶液。这种可溶性钡、锶和钛盐的储备液是用于实施例1和比较例1的“溶液A”。

[0141] 实施例1:

[0142] 利用草酸四甲基铵作为沉淀剂制备 BST 粉末 ($\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$)。

[0143] 制备 0.25M 草酸四甲基铵水溶液。使用 10% 四甲基氢氧化铵水溶液将该溶液的 pH 值调整到 9.2。这是“溶液 B1”。

[0144] 1000 克溶液 B1 (0.25 摩尔草酸四甲基铵) 称重加至 4 升的 Pyrex® 烧杯。该烧杯放置在安装温度探头以控制温度的加热板上,温度探头和 pH 探头都放在该溶液中。Teflon® 聚合物涂层的机械搅拌刀片放在该溶液的中心,离烧杯底部大约一厘米。

[0145] 1000 克溶液 A (如上所述) 称重加至 2 升的 Teflon® 分液漏斗。该漏斗放置在一个环形支架上,该漏斗的下端置于 Pyrex® 烧杯中的溶液 B1 的表面上。

[0146] 将所述溶液加热至 80°C,伴有设置为 500RPM 的机械搅拌。溶液 A 从分液漏斗中以大约 1 滴每秒的速率添加。所述溶液的 pH 值通过添加 10% 四甲基氢氧化铵水溶液定期调整以在整个溶液 A 添加过程中保持 pH 值为 9.0。开始添加溶液 A 后白色沉淀几乎立即开始形成。溶液 A 向溶液 B1 的添加在一小时二十分钟后完成。这种混合物在 80°C 搅拌下额外处理(digest)一个半小时。在一个半小时的处理结束时,关闭加热板,混合物冷却到室温,关闭搅拌器。在烧杯上覆盖 Parafilm® 且不受干扰静置两天。两天后,白色沉淀物是悬浮的,浆体存储在一加仑的聚乙烯罐中。该浆体的最终 pH 值为 9.13。

[0147] 部分该浆体称重加入离心管并离心一小时。由此产生的上清液然后通过 0.2 微米的聚丙烯注射过滤器过滤。保留上清液以供分析。离心管中的固体饼在强制通风烘箱(forced-draft oven)中 120°C 下干燥过夜。保留一部分干燥的草酸钡锶钛(BSTO)前体用

于进一步表征。

[0148] 其余的 BSTO 粉末被放置在 Thermolyne 型 47900 电炉中在 800℃ 加热 4 小时。由此产生的钽锆钛酸 (BST) 粉末冷却过夜, 然后装瓶用于表征。

[0149] 比较例 1:

[0150] 制备 0.25M 草酸四甲基铵水溶液。使用 28-30% 氢氧化铵溶液将该溶液的 pH 值调整到 9.2。这是“溶液 B2”。

[0151] 1000 克溶液 B2 (0.25M 草酸铵) 称重加至 4 升的 Pyrex® 烧杯。该烧杯放置在安装温度探头以控制温度的加热板上, 温度探头和 pH 探头都放在该溶液中。Teflon® 聚合物涂层的机械搅拌刀片放在该溶液的中心, 离烧杯底部大约一厘米。在添加任何溶液 A 之前, 该溶液的 pH 值立即开始降低, 并且出现氨的刺激性气味; 这些效果是由于氨从所述溶液中挥发所致。

[0152] 1000 克溶液 A 称重加至 2 升的 Teflon® 分液漏斗。该漏斗放置在一个环形支架上, 该漏斗的下端置于 Pyrex® 烧杯中的溶液 B2 的表面上。

[0153] 将所述溶液加热至 80℃, 伴有设置为 500RPM 的机械搅拌。所述溶液的 pH 值通过添加 28-30% 氢氧化铵水溶液调整为 9.0。溶液 A 从分液漏斗中以大约 1 滴每秒的速率添加。所述溶液的 pH 值在整个溶液 A 添加过程中定期调整以保持 pH 值为 9.0 (由于氨的损失, 该添加比实施例 1 中使用 TMAH 更频繁)。开始添加溶液 A 后白色沉淀几乎立即开始形成。溶液 A 向溶液 B2 的添加在一小时后完成。这种混合物在 80℃ 搅拌下额外处理一个半小时。在一个半小时的处理结束时, 关闭加热板, 混合物冷却到室温, 关闭搅拌器。在烧杯上覆盖 Parafilm® 且不受干扰静置两天。两天后, 白色沉淀物是悬浮的, 浆体存储在一加仑的聚乙烯罐中。该浆体的最终 pH 值为 9.07。

[0154] 部分该浆体称重加入离心管并离心一小时。由此产生的上清液然后通过 0.2 微米的聚丙烯注射过滤器过滤, 保留上清液以供分析。离心管中的固体饼在强制通风烘箱中 120℃ 下干燥过夜。保留一部分干燥的草酸钽锆钛 (BSTO) 前体用于进一步表征。其余的 BSTO 粉末被放置在 Thermolyne 型 47900 电炉中在 800℃ 加热 4 小时。由此产生的钽锆钛酸 (BST) 粉末冷却过夜, 然后装瓶用于表征。

[0155] 对实施例 1 和比较例 1 获得的产品进行分析。结果如下:

[0156] 实施例 1 和比较例 1 获得的钽锆钛酸 (BST) 粉末的 X-射线衍射扫描图:

[0157] 图 2 显示根据本发明与现有技术制备的沉淀物在 30 至 33 度的 2θ 角的衍射强度的 X-射线衍射扫描图。对于根据本发明的实施例 1 制备的 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ 样品, 以及根据现有技术的比较例 1 制备的 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ 样品, 图 2 描绘了在 30-33 度 2θ 区域 110 反射的 X-射线衍射图。如图 2 所示, 根据本发明的实施方案的制备方法使用 TMA 草酸盐的实施例 1, X-射线衍射显示对于钛酸盐在衍射图中 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ 的 110 反射的单衍射峰。这与根据 Roeder 等 (J. Am Ceram Soc (美国陶瓷学报) 82 [7] 1665-75 (1999)) 的大约为 $\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{TiO}_3$ 的组合物的单相 (Ba, Sr) 钛酸盐一致。正如 Roeder 等指出的, 纯的 BaTiO_3 相将在 31.49 度 (2θ) 有最大峰值, 而纯的 SrTiO_3 相将在 32.3 度有最大峰值。在实施例 1 制备的 (Ba, Sr) 钛酸盐中没有证据表明观察到这样的峰。这表明 TMA 草酸盐沉淀在将钽、锆、钛组合到单一钙钛矿相中是成功的。如图 2 所示, 当按照现有技术比较例 1 中使用草酸铵时, X 射线衍射显示只有痕量的钙钛矿相。这表明在现有技术的方法中, 如果有的话, 获得含有“纯的”

锆钽钛酸的钙钛矿相很少。这与根据本发明的实施例 1 的方法形成鲜明对比,其观察到与 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ 的单一钙钛矿相一致的 X-射线衍射图。

[0158] 实施例 1 和比较例 1 获得的草酸钡锆钛 (BSTO) 前体的粒度分布:

[0159] 下面,粒度分布用 Malvern Zetasizer® Nano ZS-90 颗粒尺寸测量仪器测量。图 3-6 是平均粒径和粒度分布 (以 PDI 多分散指数衡量) 的图。图 3 和 4 是显示根据本发明与现有技术制备的沉淀物的平均粒径和粒度分布的图。图 5 和 6 是显示根据本发明与现有技术制备的再分散的沉淀物的平均粒径和粒度分布范围的图。

[0160] 如表 1 和图 3-6 所示,由草酸铵和 TMA 草酸盐制备 BST 草酸盐粉末的沉淀产物呈现出粒度分布的显著差异。对于比较例 1 的沉淀物平均粒径小于实施例 1 的沉淀物的平均粒径:937nm 比 2165nm。然而,比较例 1 的沉淀物的粒度分布 (PDI) 远宽于实施例 1 的沉淀物:0.243 比 0.036。见图 3 和 4。如本领域所知,含具有更窄粒度分布的颗粒的浆体在过滤和处理中具有明显的优势,并具有更均一的沉淀率等。

[0161] 干燥后,TMA 制备的 BST 草酸盐粉末能够再分散,并显示出平均粒径略有增加。铵 BST 草酸盐粉末显示出再分散后平均粒径近 4 倍的增长。这种效果显示在图 5 和 6 中。

[0162] 表 1 BST 草酸盐前体粉末性能

[0163]

样品 ¹	颗粒尺寸	
	平均颗粒尺寸 (nm)	PDI ³
BST 草酸-NH ⁴⁺ 浆体	937	0.243
BST 草酸-TMA ⁺ 浆体	2165	0.036
BST 草酸-NH ⁴⁺ 干燥粉末再分散 ²	3660	0.181
BST 草酸-TMA ⁺ 干燥粉末再分散	2376	0.196

[0164] 注释:

[0165] 1、测试的浆体样品通过稀释离心之前的沉淀物的浆体样品制备。

[0166] 2、干燥粉末样品通过在 120°C 下干燥过夜并在上清液溶液中再分散制得。

[0167] 3、如本领域所知,多分散性指数 (PDI) 是对在样品中颗粒尺寸范围中具有特定粒径范围的颗粒的相对数量的测量。

[0168] 实施例 1 和比较例 1 的上清液的分析:

[0169] 通过直流等离子体 (DCP) 使用贝克曼 SpectraSpanIV® 分析实施例 1 和比较例 1 的上清液溶液的钡、锆和钛。残留在上清液中的这些金属的量提供了对使用各自沉淀剂的沉淀过程的效率的相对测量。上清液中金属含量越低,认为反应和沉淀过程的效率越高。

[0170]

过程	沉淀剂	钡, ppm	锆, ppm	钛, ppm
比较例 1	草酸铵	19.0	7.11	71.0

实施例 1	草酸四甲基铵	14.74	5.02	5.01
-------	--------	-------	------	------

[0171] 如从上清液的金属含量得证,在本实施例中使用所述二羧酸鎓,草酸四甲基铵,导致显著的更低的上清液中的金属含量。这表明与比较例 1 的现有技术的方法获得结果相比,根据本发明实施方案的实施例 1 中更完全的反应和更有效的沉淀。

[0172] 虽然已通过某些实施方案对本发明进行了说明和描述,但是对于本领域的其它技术人员而言,在阅读和理解本说明书及附图后,可以得到等同的改变和修改。特别是通过上述的项目(成分、组件、设备、成分、步骤等)表现的各种功能,用来描述这些项目的术语(包括对“方法”的指代)是为了对应各项目,除另有注明外,所述项目执行所述的项目指定的功能(即,在功能上等同),即使不是结构上等同于本发明中通过本发明的示例性的实施方案或实施方案证明的公开的执行所述功能的结构。此外,本发明的特定特征可相对于一些实施方案中的一个被描述,在对于任何特定或特别的应用是需要的和有利的时,这样的功能可以与其它实施方案中的一个或多个其他特征结合。

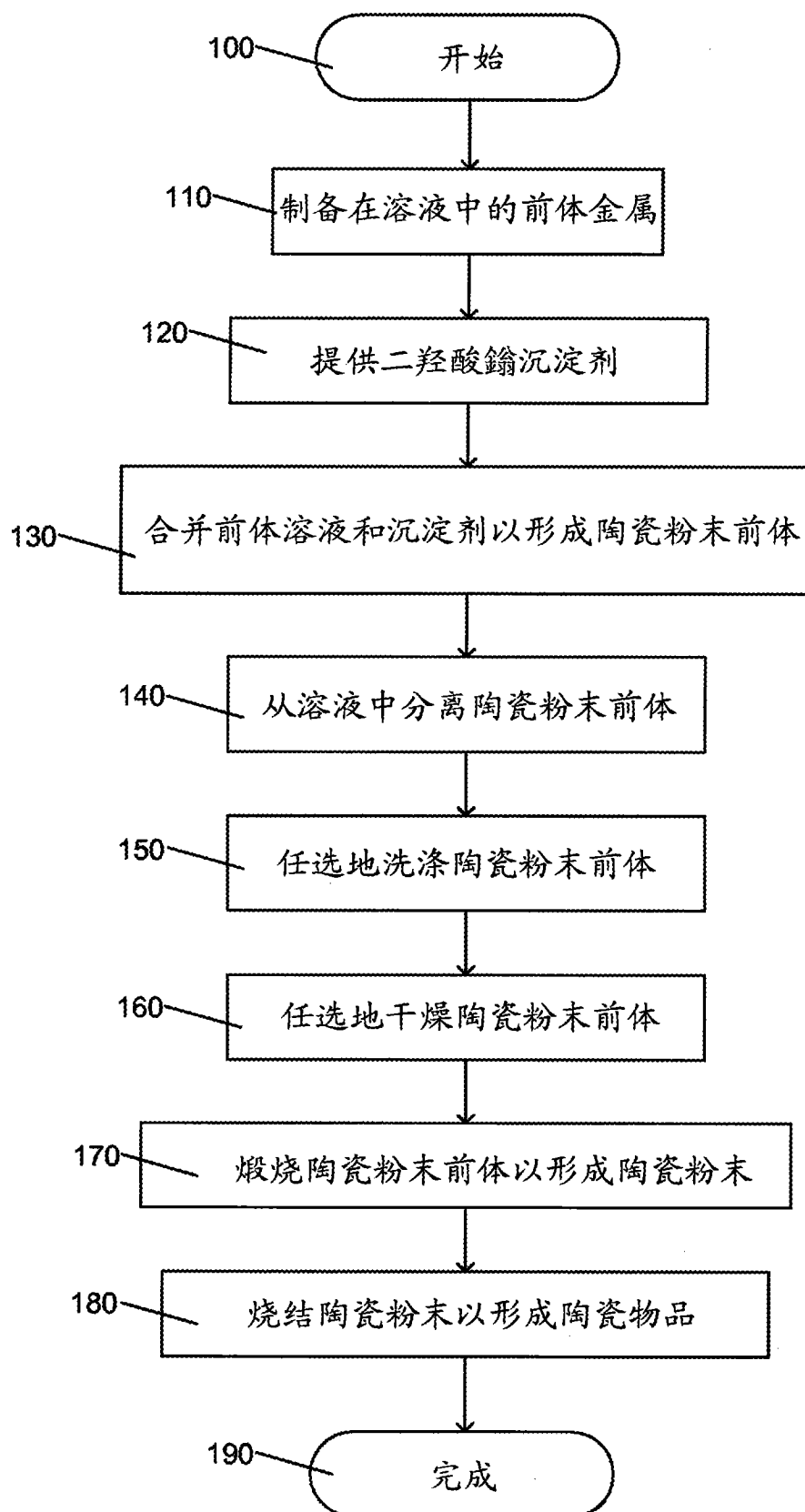


图 1

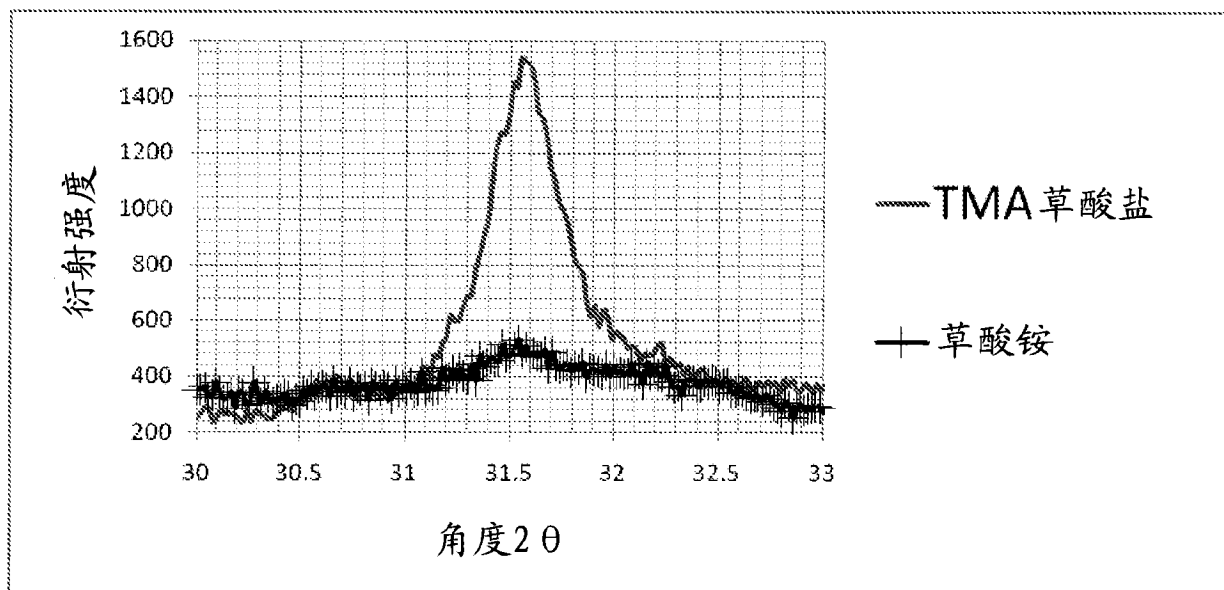


图 2

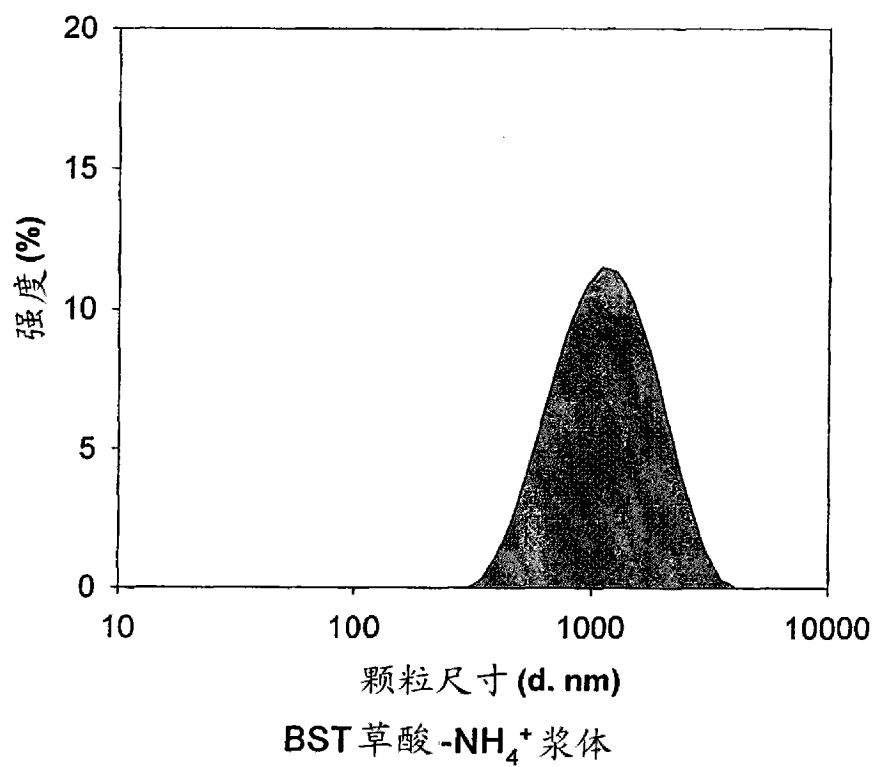


图 3

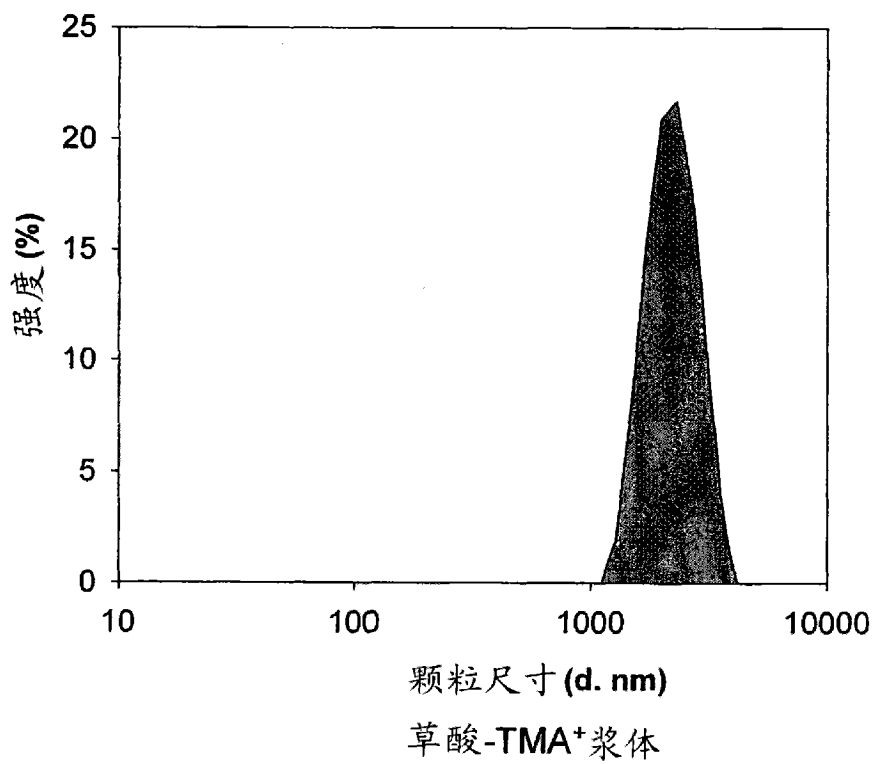


图 4

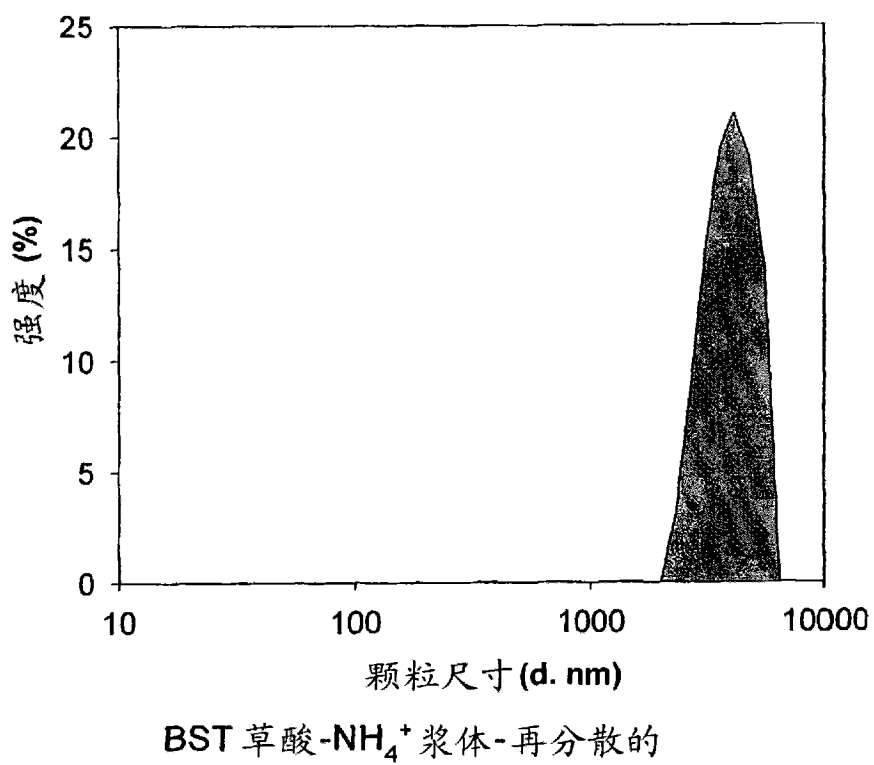


图 5

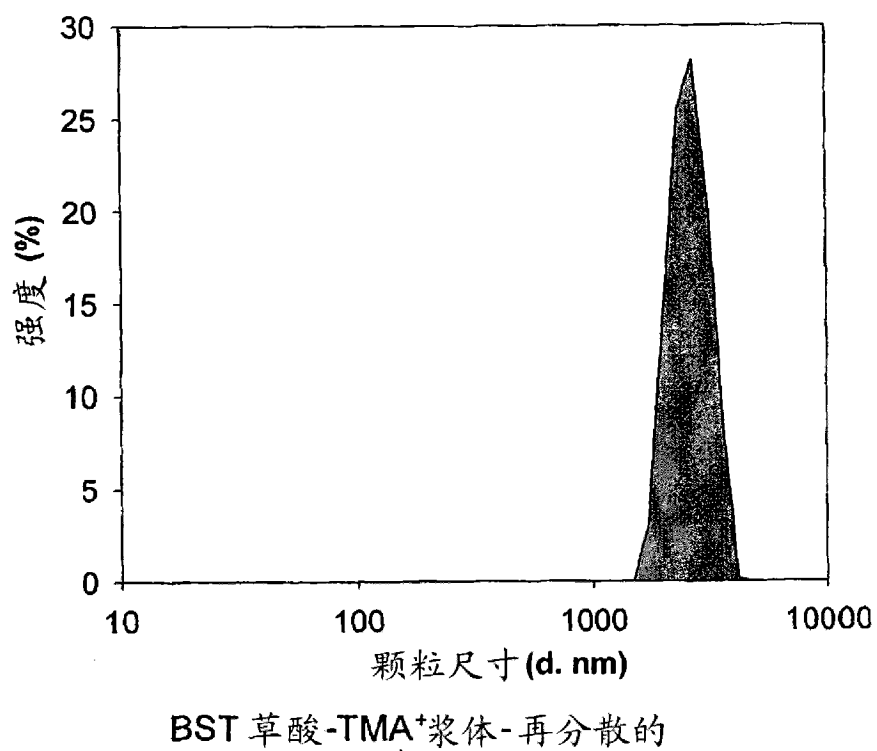


图 6