

铈钴复合氧化物的制备及表征

王宝罗¹, 方卫民²

(1 盐城师范学院化学系, 江苏 盐城 224002)
(2 浙江大学西溪校区化学系, 浙江 杭州 310028)

[摘要] 以硝酸钴和硝酸铈、EDTA 等为基本原料, 采用水热合成法制备出前驱体, 前驱体经高温煅烧获得铈钴复合氧化物粉体, 然后运用 TG-DTA、XRD、SEM、FT-IR 等检测手段对前驱体及产物的物性和结构进行表征, 结果表明: 在本实验条件下, 前驱体具有一定的抗烧结能力; 高温时 CeO_2 的 XRD 衍射峰峰位向小角度移动, 钴元素已掺入到 CeO_2 的晶格之中, 形成了铈钴复合氧化物, 是一种优良的软磁性材料。

[关键词] 水热合成, 铈钴复合, 氧化物, 软磁性

[中图分类号] O611.62 O482.52 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2007)01-0053-04

Preparation and Characterization of Cesium and Cobalt Complex Oxide

Wang Baoluo¹, Fang Weimin²

(1 Department of Chemistry, Yancheng Teachers College, Yancheng 224002, China)
(2 Department of Chemistry of Xixi Campus, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract The predecessor bulk is made from the elementary crude materials such as cobalt nitrate, EDTA and so on, with the method of hydro-thermal synthesis. Then the predecessor is formed into the compound oxide of cobalt and cesium after incineration at high temperature. The physical property and structure of the predecessor bulk and product can be detected by some methods, for example TG-DTA, XRD, SEM and so on. The result indicates that the predecessor bulk has the ability of resistance to agglomeration in the condition of the experiment. At the high temperature, the peak of XRD diffraction maximum moves towards a small angle. So the cobalt element is doped into the crystal lattice of CeO_2 , and nanometer compound oxide of cobalt and cesium is formed. It is a good soft magnetic material.

Key words hydro-thermal synthesis, compound oxide of cobalt and cesium, nanometer soft magnetism

0 引言

在钴氧化物中掺入微量稀土元素, 能使钴氧化物具备某些特殊的物理化学性能^[1-3], 使它们在陶瓷、颜料、油漆、磁性材料、电子工业产品、新型活性催化剂等许多方面具有独特的功能作用^[4-7], 所见报道很多. 但是将钴元素掺入到铈氧化物中形成铈钴复合氧化物的制备及表征尚未见报道, 我们对此进行了一些探索性实验研究. 本文着重讨论在 EDTA 存在下用水热合成法先制备出超细的复合前驱体, 然后在 N_2 保护下经过煅烧得到了铈钴复合氧化物粉体, 并用 TG-DTA、XRD、SEM、FTIR 等手段对其物性和结构进行表征, 证明该产物具有软磁性能。

1 实验

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯); $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯); $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (分析纯); EDTA 酸 (分析纯)。

收稿日期: 2005-09-28 修回日期: 2005-12-06

基金项目: 浙江省科技计划 (2004C21020) 资助项目。

作者简介: 王宝罗 (1952-), 副教授, 主要从事无机及分析化学和功能无机材料的教学与研究. E-mail: bllwang2004@163.com

通讯联系人: 方卫民 (1963-), 副教授, 主要从事无机材料的教学与研究. E-mail: fangwm@zjhu.edu.cn

1. 1. 2 仪器

100mL 高压反应釜、电热恒温鼓风干燥箱、真空干燥箱、管式高温电炉、SDTQ600 V5.0 Build 63 热分析仪(美国)、R igaku D MAX- 2550PC 全自动多晶 X 射线粉末衍射仪(日本)、JEOL SM- 5510LV 扫描电镜(德国)、Quantum Design 公司 PPM S- 9 物理特性测定仪(美国)、N icoley AVARAT FT- R 红外光谱仪(美国)。

1. 2 实验方法

用去离子水配置 0. 1mol/L 浓度的 $Ce(NO_3)_3$ 和 $Co(NO_3)_2$ 溶液, 然后按照 $n_{Ce}:n_{Co}=5:$ 的比例并加入适量 EDTA 酸组成混合溶液, 在室温下再加入两倍于金属总摩尔数的尿素, 充分搅拌使均匀, 然后转入水热反应釜, 将水热反应釜置电热恒温干燥箱中, 于 160℃下水热合成 12 h 自然冷却至室温, 开启水热反应釜, 用陶瓷漏斗抽滤出沉淀物, 并用去离子水洗涤, 将沉淀物先在恒温干燥箱中于 70℃干燥 2 h, 再转入真空干燥箱中, 设定在 40℃、0. 09MPa 下真空干燥 2 h 得到棕黄色疏松粉状前驱体。

将前驱体转入经过浓硝酸浸泡-浓碱液浸泡——去离子水洗净并在 1 000℃灼烧处理后的陶瓷小舟中, 放入管式高温电炉, 在 N_2 保护下分别于 400℃、650℃、900℃下各煅烧 3 h 得到灰白、灰黑和黑色 3 种超细粉状产品。

2 结果与讨论

2. 1 前驱体的 TG- DTA 曲线分析

图 1 为前驱体的 TG- DTA 曲线图. 从曲线图上看在 75℃左右 DTA 线上有一尖锐的吸热峰, 对应 TG 线上有 4. 6% 的热重损失, 应是前驱体中的水合晶体失去结晶水所致; 在 251℃左右, DTA 曲线上出现一个放热包峰, 对应的 TG 曲线在缓慢减小, 应是前驱体表面吸附的少量 EDTA 逐渐烧灼挥发的证明; 在 453℃DTA 曲线上又出现了一个宽而尖的吸热峰, 对应的热重损失约 14%, 很显然是盐型前驱体分解而转变成了复合氧化物, 500℃以后直至 1 000℃无热重损失, 说明在 500℃以前分解反应已十分完全. 但是, 为了研究氧化物间是否发生融合, 钴离子是否掺入到 CeO_2 的晶格之中而形成复合的铈钴氧化物, 分别设定了 400℃、650℃、900℃ 3 种煅烧温度。

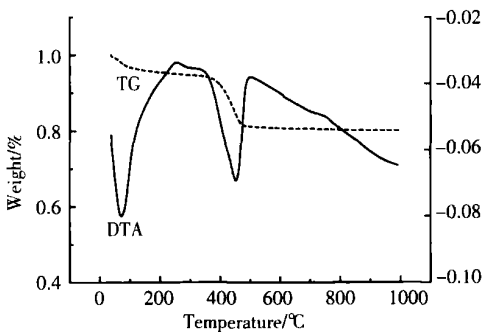


图 1 复合氧化物前驱体的 TG-DTA 曲线
Fig.1 TG-DTA curves of the precursor of composited oxide

2. 2 复合氧化物的 XRD 图分析

检测条件: 298K ± 1K、40 kV × 300 mA、CuKα 辐射、阶宽 0. 02°、测试角度 20° ~ 70°。

图 2 为 3 种温度下煅烧产物的 XRD 图. 从图谱 2(a) 上看出, 在 400℃下煅烧 3 h 后的产物衍射峰复杂, 有多种钴氧化物和铈氧化物, 主要为 CeO_2 和 Co_3O_4 , 以及前驱体未完全氧化产生的杂峰; 而在 650℃下煅烧 3 h 后的 2(b) 图上, 杂峰基本消失, 只剩下 CeO_2 和 Co_3O_4 的衍射峰. CeO_2 的衍射峰, 符合 JCPDS 标准卡片 75——0076 号标准图谱, Co_3O_4 的衍射峰, 符合 JCPDS 标准卡片 42——1467 号

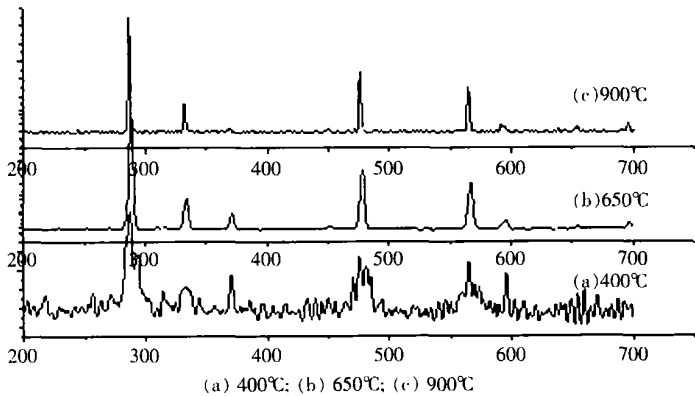


图 2 不同温度下煅烧产物的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of products at different temperature

标准图谱, 说明参与反应的 EDTA 已灼烧除尽, 前驱物分解也已相当完全, 此时主要是两种氧化物的混合体系, 但半峰宽较大, 说明氧化物的粒径细小, 这有利于固相间的复合反应. 而从图谱 2(C) 图上看出, 在

900℃下煅烧 3 h后 CeO_2 的衍射峰已经消失,只剩下 CeO_2 的衍射峰,峰形尖锐、细长,峰宽稍减小,说明晶形完整,但粒径稍微增大,经 Scherrer公式计算也证明了这一点.小晶粒在高温下有相互聚集的趋势,但在本实验条件下聚集程度不大,粒径仍在亚纳米级范围,说明前驱体具有一定的抗烧结能力. CeO_2 的衍射峰峰位稍向小角度移动,说明在 900℃下,纳米级的铈钴氧化物已经完全发生了复合反应. CeO_2 晶体是立方钙钛矿型结构,属于 n-型半导体,晶体缺陷表现为氧缺位,加之铈离子的半径 (Ce^{IV} 为 0.092 nm)比钴离子的半径 (Co^{II} 为 0.071 nm, Co^{III} 为 0.063 nm)大,因此钴离子能够渗入到铈氧化物的晶格中,使 CeO_2 晶体产生晶格畸变^[8-9],形成了铈钴复合混价氧化物.

2.3 复合氧化物的 SEM 分析

图 3为 3种不同温度下煅烧产物的 SEM 图.从图 3(a)可以看出,团聚体的粒径属于微米级,而组成团聚体的一次粒子则属于纳米级,但在本实验条件下聚集程度不大.从图 3(b)、(c)可以看出,随着煅烧温度的升高,产物并没有烧结形成固熔体,而是晶化程度逐渐升高,颗粒清晰可见,粒径仍在亚纳米级范围,证明本实验制备出的前驱体具有一定的抗烧结能力.

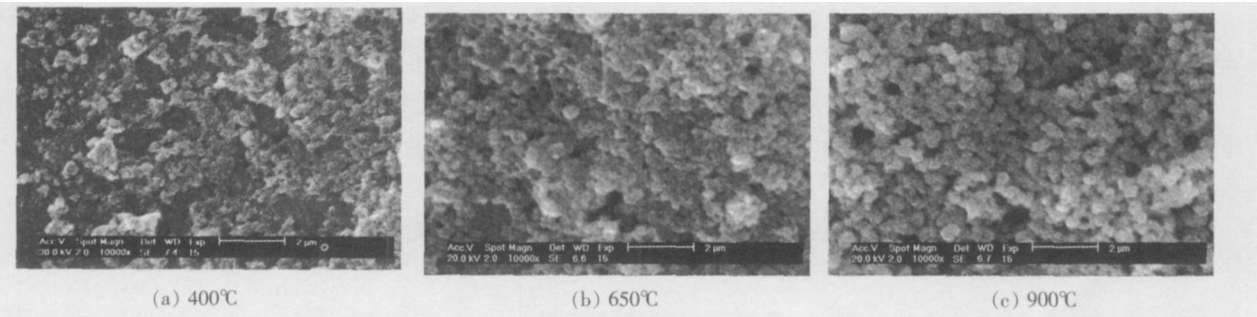


图 3 不同温度下煅烧产物的 SEM 图
Fig.3 SEM micrographs of products at different temperature

2.4 复合氧化物的 FT- R 图谱分析

图 4为复合氧化物在 3种温度下煅烧后所得产物的红外光谱图,在官能团区主要有两个吸收区域,图 4(a)中 $3\,420.79\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于残存羟基的伸缩振动,而 $1\,339.60\sim 1\,772.59\text{ cm}^{-1}$ 为残存碳酸根的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰.在指纹区又有 3个主要吸收峰, $1\,115.61\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,059.01\text{ cm}^{-1}$ 两处对应于 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 两种单键的吸收,而 663.76 cm^{-1} 与 568.08 cm^{-1} 两个强吸收峰是复合氧化物的晶格本征吸收^[10].从图 4(b)看到,由于温度的升高,有机物及碳酸盐进一步分解,有机物的基团吸收峰强度明显减弱或消失.从图 4(c)中看出,在 900℃高温下,羟基化合物和碳酸盐已残存极少,只剩下复合氧化物的晶格本征吸收,并且 663.76 cm^{-1} 与 568.08 cm^{-1} 两个强吸收峰的峰位均稍有红移,这进一步说明了由于钴离子的掺入使 CeO_2 的晶格发生了畸变^[8-9].

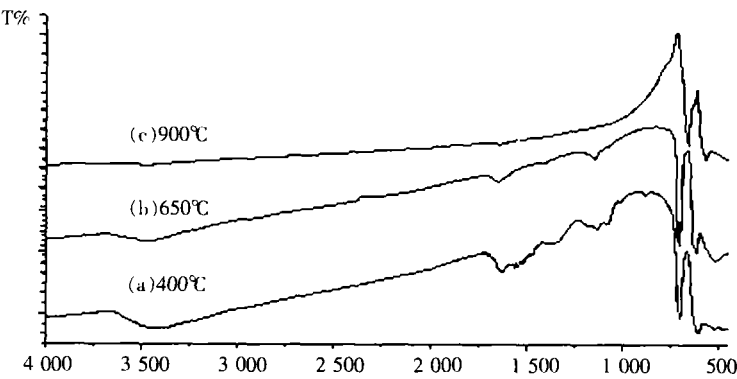


图 4 不同温度下煅烧产物的红外光谱图
Fig.4 FT-IR spectrum patterns of products at different temperature

2.5 复合氧化物的磁性能分析

从图中的磁滞回线可以看出:通过此方法所制备的复合氧化物均出现磁滞现象,产生闭合的磁滞回线,剩磁和矫顽力都不为零,矫顽力较小,其中 900℃产物出现明显的磁滞回线平台,相对磁导系数 $\mu_r > 1$,

表明其磁学性能比较高,磁性强,证明粉体是一种优良的软磁性材料.

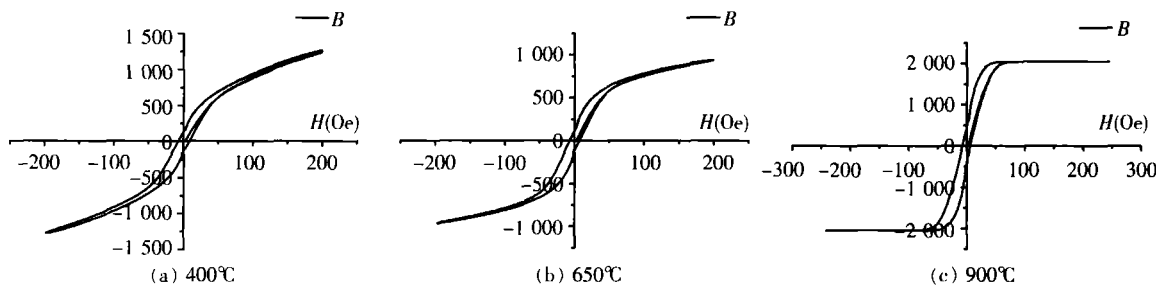


图 5 不同温度下煅烧产物的磁滞回线图

Fig.5 Photograph of magnetic hysteresis loop of products at different temperature

3 结论

(1) 采用水热法合成出前驱体,它具有一定的抗烧结能力,在 N_2 保护下经煅烧,获得了亚纳米级的钕钴磁性氧化物粉体.

(2) 在本实验条件下,产物钕钴氧化物的红外光谱在 663.76 cm^{-1} 与 568.08 cm^{-1} 两个强吸收峰处峰位发生了红移现象.由于钕氧化物晶体发生的晶格畸变,晶格结点上的离子发生了交换作用,元素钴掺入到钕氧化物的晶格之中.

(3) 合成出的粉末状纳米级钕钴氧化物产品具有软磁磁氧体性能.

[参考文献]

- [1] Radwan N R E, Ghozza A M, El-Shobaky G A. Solid-solid interactions in $Co_3O_4 - MnO_3 / MgO$ system [J]. Thermochimica Acta 2003, 398: 211-221.
- [2] Yangkyu Ahn, Eun Jung Choi, Seun Kim, et al. Magnetization and mossbauer study of cobalt ferrite particles from nanophase cobalt iron carbonate [J]. Material Letters, 2001, 50: 47-52.
- [3] Takeuchi T, Kondo T, Soda K, et al. Electronic structure and large thermoelectric power in $Ca_3Co_4O_9$ [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 2004, 137: 595-599.
- [4] Matvejeff M, Nakamura J, Yamachi H, et al. Oxygen nonstoichiometry and magnetotransport properties of $Sr_{2-x}Ca_xCo_2O_{7-8}$ cobalt oxides [J]. Materials Chemistry and Physics 2004, 85: 329-333.
- [5] 张丽英, 薛德胜. Co_3O_4 纳米颗粒的制备及磁性研究 [J]. 稀有金属, 2003, 27(5): 547-550.
- [6] 庄稼, 迟燕华, 王曦, 等. 室温固相反应制备纳米 Co_3O_4 粉体 [J]. 无机材料学报, 2001, 16(6): 1203-1206.
- [7] 邓启刚, 席慧智, 刘爱东. 材料化学导论 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999.
- [8] 徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 43-165.
- [9] Adams Inorganic Solids D M. An Introduction to Concepts in Solid-state Structural Chemistry [M]. London: Wiley, 1974.
- [10] 张俊平, 王艳, 戚慧心. $CaO_2 - TiO_2$ 复合催化剂的制备、表征和性能 [J]. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2001, 37(5): 669.

[责任编辑: 顾晓天]