

# 尖晶石型 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 纳米粉体的合成及表征

罗红玉, 田熙科, 杨超, 皮振邦

中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 铝酸钴( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ )是目前世界上最耐候、耐光、耐热、耐化学品的尖晶石型钴蓝颜料, 为了解决传统钴蓝制备方法存在的能耗高、产品粒径分布不均匀、易团聚等问题, 尝试采用柠檬酸盐凝胶法合成了尖晶石型  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  纳米粉体, 对样品进行了 TG—DSC、XRD、SEM 等分析, 考察了前驱体凝胶的热分解过程, 以及煅烧温度对  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  晶化程度和粒度的影响。确定了钴蓝最佳合成条件为:  $n(\text{Co}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})=1:3$ , 柠檬酸与金属离子摩尔比为 1:1, pH 值约为 6.5, 煅烧温度为 800 °C。结果表明, 采用柠檬酸盐凝胶法成功合成了平均粒径为 60 nm, 粒度分布均匀的尖晶石型  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  纳米粉体, 该法具有合成成本低、制备工艺简单、易操作等优点。

**关键词:**  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ; 柠檬酸盐凝胶法; 纳米粉体。

中图分类号: P57

文章编号: 1000—2383(2005)02—0191—04

收稿日期: 2004—10—08

## Synthesis and Characterization of Nanocrystalline $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ Spinel Powders

LUO Hong-yu, TIAN Xi-ke, YANG Chao, PI Zhen-bang

Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The citrate-gel method was applied to prepare nanocrystalline  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel powders in an attempt to reduce the temperature of preparation and the calcination times. By means of thermogravimetric analysis (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) techniques, the phase compositions of the precursor and its calcinations at different temperatures were investigated. The spinel  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  powders were prepared in optimum conditions:  $n(\text{Co}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})=1:3$ , citric acid to Me mole ratio of 1:1, pH value is about 6.5, 800 °C heat-treatment. The citrate-gel method was shown to be a convenient method of preparing homogeneous crystalline  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  powders with an average particle size of 60 nm and a narrow size distribution.

**Key words:**  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ; citrate-gel method; nanocrystalline powder.

## 0 引言

铝酸钴( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ )俗称钴蓝, 作为一种尖晶石型金属氧化物混相颜料, 具有优异的耐光、耐候、耐热、耐化学品、无毒等性能, 因此广泛的应用于耐高温涂料、陶瓷、搪瓷、玻璃、塑料着色, 具有很高的商业价值和开发潜力(杨宗志, 1997)。传统的  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  合成方法是固相合成法: 将钴铝盐固体混合, 研磨, 于 1100 °C 煅烧 2 h。近年来, 共沉淀法、微乳法、水热合成法等用来合成  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  超细粉体, 但这些方

法或者比较复杂, 或者所需时间较长, 所以其应用受到一定程度的限制(Li et al., 2003)。

柠檬酸盐凝胶法(岳振星等, 1999), 主要利用柠檬酸的多个羧基与金属离子的络合作用形成柠檬酸络合盐, 在无多功能团醇的作用下, 经脱水, 干燥得干凝胶。这种方法的主要优点是可以制备成分复杂的多组分氧化物超细粉体材料, 并通过溶液混合, 保证其均匀性, 能够准确的控制化学计量比, 工艺过程简单, 成本低。但采用柠檬酸盐凝胶法合成陶瓷色料的文献鲜见报道, 因此, 本文尝试采用柠檬酸盐凝胶燃烧制备  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  纳米陶瓷色料, 即以硝酸铝、硝

酸钴为原料, 柠檬酸为燃料, 并运用 TG—DSC、XRD、SEM、nano-Zetasizer90 等分析仪器对样品进行分析与表征。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

按  $n(\text{Co}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})=1:3$  (Zayat and Levy, 2000) 最佳摩尔比称取一定量的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶解于去离子水中, 再加适量柠檬酸, 柠檬酸与金属离子摩尔比为 1:1, 在 55 ℃水浴下搅拌至充分溶解后, 升温至 75 ℃, 继续搅拌 3~5 h, 加氨水调节 pH 值为约 6.5, 制得澄清溶液。将上述溶液于 80 ℃水浴中缓慢蒸发, 得紫红色透明溶胶, 经烘干得钴蓝前驱体凝胶。然后将前驱体粉末置于马弗炉中 800 ℃煅烧 2 h, 即得尖晶石型  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  纳米粉体。

### 1.2 样品的分析表征

采用日本理学 X 射线衍射仪 D/MAX-3B 型, Cu 靶, 管流管压 30 kV, 30 mA, 扫描角度 20°~70°, 对样品进行物相分析; 通过德国 NETZSCH STA 409 综合热分析仪研究柠檬酸盐干凝胶热分解过程, 样品为 5 mg, 升温速率 20 ℃/min, 温度范围 26~1 200 ℃, 空气气氛。用日本电子(JEOL)JSM 6700F 场发射扫描电子显微镜对样品的粒度及形貌进行观测; 粒度分布分析采用英国马尔文 nano-Zetasizer90 型纳米粒度分析仪(入射波长为 633 nm)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钴蓝前驱体的综合热分析

为确定钴蓝合成温度, 分析其结构形成过程, 进行 TG—DSC 测试。

图 1 是  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的热重曲线(TG)和差示扫描量热分析(DSC)曲线, 如图所示, 热分解过程从 130 ℃左右开始, 到 540 ℃左右结束。分为 4 个阶段: 第一个阶段从 130~170 ℃, 小幅度质量损失效应, 失重约为 1.287%, 这是由于样品中的吸附水和结晶水的蒸发引起的, 对应此温度 DTG 曲线上也有一小的吸收峰; 第二个阶段从 170~320 ℃, 失重较第一阶段迅速, 失重约 27.67%, 主要由于游离柠檬酸的燃烧和残留在样品中的硝酸根离子的分解;

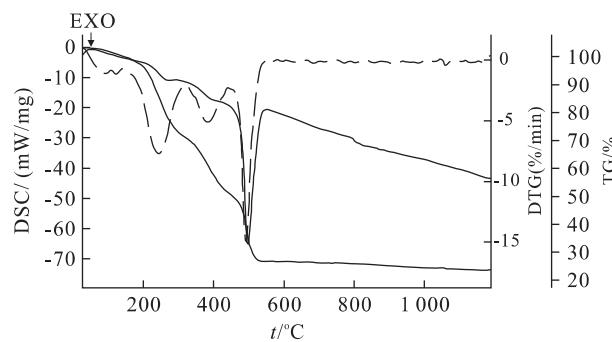


图 1 制得干凝胶的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 1 TG and DSC curves of the xeogel precursor

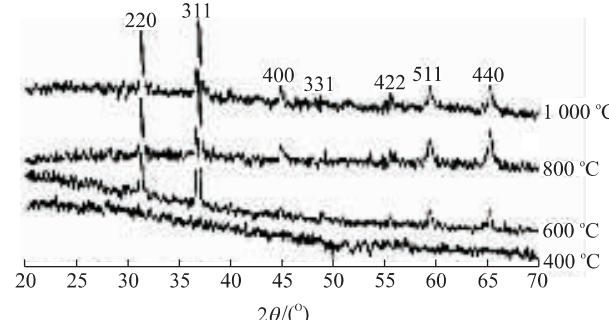


图 2 不同热处理温度的  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  粉体的 XRD 衍射图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  partial heated at different temperatures

第三阶段从 320~450 ℃温度段, 失重约为 20.60%, 表明部分柠檬酸盐的分解; 第四阶段从 450~520 ℃, 有极迅速的失重, DSC 曲线上在 496.7 ℃出现放热峰极值, 反应速率达到最大, 对应的 DTG 曲线也同时出现了极值, 质量损失速率达到最大, 这一燃烧过程归因于柠檬酸根离子与硝酸根离子氧化还原过程的放热反应, 柠檬酸盐的燃烧分解放出大量的热量促使  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  结晶。在此温度以前, DSC 曲线呈平缓下降趋势, 表明试样在此温度段综合效应为放热效应, 这是柠檬酸盐分解, 吸热, 结晶水失水吸热, 柠檬酸燃烧和钴蓝及中间相结晶放热的综合效应。由此可见, 柠檬酸盐分解可能是一个缓慢进行的步骤。540 ℃以后, TG 曲线趋于平缓, 几乎没有质量的变化, 而 DSC 曲线仍呈较大的下降趋势, 表明随着温度的升高, 生长中的晶体在逐步完成晶格的局部规整过程, 结晶度提高。当温度进一步提高, 会有相变过程产生(王要武等, 1999)。在 800 ℃左右出现了平缓的放热峰, 表示  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  高结晶相的形成, XRD 物相分析也证明了这一点。

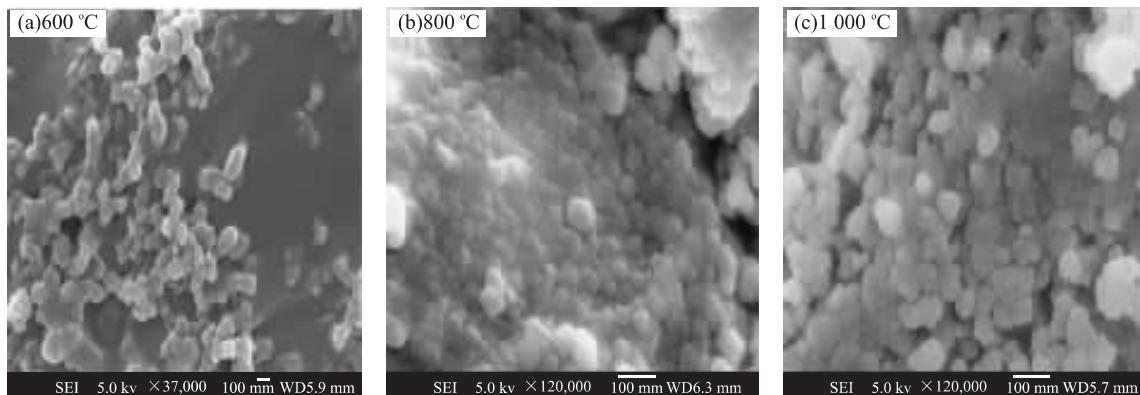


图 3 不同温度下热处理 2 h 样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of the sample calcined at different temperatures

## 2. 2 合成粉体的 XRD 分析

图 2 分别给出了样品在 400 °C、600 °C、800 °C、1 000 °C 温度下煅烧 2 h 的 X 射线衍射图谱。由图 2 可知, 经 400 °C 煅烧的样品呈无定形非晶态, 主要在于柠檬酸盐还没有完全燃烧。在 600 °C 处理的样品, 衍射峰的特征发生明显跃迁, 出现  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  尖晶石的特征谱峰, 但衍射峰不尖锐, 基线也粗糙, 说明已初步形成立方尖晶石  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  晶体, 但晶体结构还不很完善。随着温度的升高, 衍射峰强度越来越大, 峰形尖锐, 基线平滑, 说明晶化程度越来越好。

通过与  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  晶体结构的理论参数相比较, 各衍射峰的位置与相对强度均与  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的 JCPDS 卡片相吻合, 表明产物为单相的  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , 即为典型的尖晶石结构。800 °C 时所得产品的晶体结构参数更接近理论值, XRD 图显示为立方尖晶石相  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , 在 600~1 000 °C 间样品的颗粒尺寸无明显长大, 与 SEM 观察结果一致, 说明在 600 °C 以上  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  粉体热稳定性强, 颗粒尺寸不随温度升高而长大。

## 2. 3 合成粉体的粒度与粒度分布

**2. 3. 1 SEM 分析** 将 600 °C、800 °C、1 000 °C 煅烧样品经超声波分散后取样, 在扫描电镜下观察粒子形貌及大小。合成粉末的 SEM 照片(图 3), 如图所示, 在 600 °C 时, 晶粒尺寸小, 颗粒间有一定交联, 到 800 °C 时, 明显看到  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  立方晶体, 粒径约 60 nm, 温度升到 1 000 °C 时, 粉末粒度分布较均匀, 无明显团聚产生。表明随着煅烧温度的升高, 粒径无明显增大, 但晶化程度越来越好, 与 X 射线衍射结果完全一致。

**2. 3. 2 粒度与粒度分布** 取结晶较好, 粒度分布均

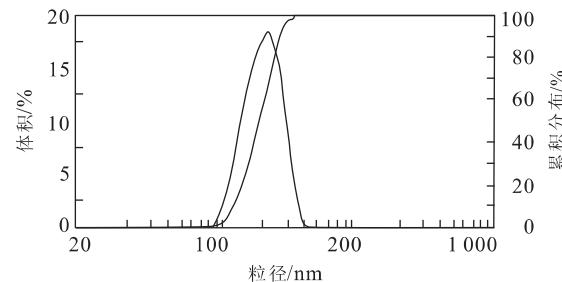
图 4  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  颗粒的粒度分布曲线(基于体积)

Fig. 4 Particle distribution of cobalt blue (volume mode)

匀的 800 °C 煅烧样作粒度分析, 称少许六偏磷酸钠 (NaP) 粉末加入到 0.1 g/L 的  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  水悬浮液中, 用氨水调 pH=9, 以超声波清洗器处理 10 min, 获得稳定分散  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  悬浮液。粒度分布测定结果, 如图 4 所示。85% 的粉体粒径在 90~160 nm 之间, 分布曲线较狭窄, 说明粉末的粒度分布均匀。粒度分布结果与 SEM 观察存在一定差异, 主要由于测样时, 样品分散条件未做选择, 导致样品分散效果不好, 测定结果偏大。

## 3 结论

(1) 采用柠檬酸盐凝胶法制备  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  纳米粉体, 颗粒约 60 nm, 颗粒细小均匀, 粒度分布窄, 而且该方法具有合成成本低、制备工艺简单、易操作等优点。(2) 钴蓝前驱体在 600 °C 下形成尖晶石型  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , 随温度升高,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  晶化程度增强; 在 600~1 000 °C 温度区间颗粒尺寸无明显长大, 表明  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  粉体热稳定性强, 颗粒尺寸不随温度升高而长大。(3) 实验结果表明尖晶石型钴蓝  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$

纳米粉体的最佳合成条件为: $n(\text{Co}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})=1:3$ ,柠檬酸与金属离子摩尔比为 $1:1$ ,pH值约为6.5,煅烧温度 $t=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## References

- Li, W. D., Li, J. Z., Gou, J. K., 2003. Sythesis and characterization of nanocrystalline  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel powder by low temperature combustion. *European Ceramic Society*, 23:2289—2295.
- Wang, Y. W., Su, Y. C., Xu, Z. Y., 1999. Influences of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthetic conditions on its microstructure and electrochemical properties. *Journal of Hunan University (Natural Sciences Edition)*, 26(4):59—62 (in Chinese with English abstract).
- Yang, Z. Z., 1997. Cobalt blue pigment and its progress. *Paint & Coatings Industry*, 4: 39 (in Chinese with English abstract).
- Yue, Z. X., Zhou, J., Zhang, H. G., 1999. Auto-combustion behavior of nitrate-citrate gels and synthesis of ferrite nano-particles. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 27 (4): 465—470 (in Chinese with English abstract).
- Zayat, M., Levy, D., 2000. Blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  particles by the sol-gel and citrate-gel methods. *Chem. Mater.*, 12: 2763—2769.

## 附中文参考文献

- 王要武,苏玉长,徐仲榆,1999. 合成条件对  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  微观结构及电化学性能的影响. *湖南大学学报*, 26(4): 59—62.
- 杨宗志,1997. 钴蓝颜料及其进展. *涂料工业*, 4: 39.
- 岳振星,周济,张洪国,1999. 柠檬酸盐凝胶的自燃烧与铁氧体纳米粉合成. *硅酸盐学报*, 27(4): 465—470.

(上接 190 页)

- Wu, X., Wu, Z. Y., Tian, Y. L., 2003. The application of polychromatic synchrotron radiation topography in gemology. *Journal of Gems & Gemmology*, 5(3): 15—18 (in Chinese with English abstract).
- Xu, S. S., Feng, D., 1987. Topography of X-diffraction. Science Press, Beijing, 40—79 (in Chinese).
- Yu, W. L., Tian, Y. L., 2003. The principle and method of calculation about structure defects of crystal by polychromatic synchrotron radiation topography. *Nuclear Technique*, 26(3): 179—184 (in Chinese with English abstract).
- Yu, W. L., Zheng, Q. J., Tian, Y. L., et al., 2002. An approach in determination of the orientation of dislocations with synchrotron radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (Section A)*, 491(1—2): 302—306.
- 白光形貌术研究. *东北大学学报(自然科学版)*, 16(4): 410—413.
- 路凤香,郑建平,陈美华,1998. 有关金刚石形成条件的讨论. *地学前缘*, 5(3): 125—132.
- 马礼敦,杨福家,2001. 同步辐射应用概论. 上海:复旦大学出版社, 110—149.
- 奥尔洛夫,Ю.П.,1977. 金刚石矿物学. 黄朝恩,陈树森,戚立昌,等,译. 北京:中国建筑工业出版社, 35—110.
- 彭志忠,1982. X 射线分析简明教程. 北京:武汉地质学院北京研究生部, 66—71.
- 滕凤恩,王煜明,姜小龙,1997. X 射线结构分析于材料性能表征. 北京:科学出版社, 4—9.
- 巫翔,吴自玉,田玉莲,2003. 同步辐射 X 射线形貌术在宝石学中的应用. *宝石和宝石学杂志*, 5(3): 15—18.
- 许顺生,冯端,1987. X 射线衍射形貌学. 北京:科学出版社, 40—79.
- 于万里,田玉莲,2003. 同步辐射白光貌相术计算晶体缺陷三维分布的原理与算法. *核技术*, 26(3): 179—184.

## 附中文参考文献

- 郭起志,李兰杰,刘雅静,1995. 金刚石晶体缺陷的同步辐射