

研究简报

用草酸胍制备钴酸盐尖晶石

张克立 袁继兵* 孙聚堂

0614.812

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

张晴川[†]

(武汉大学生命科学院, 武汉 430072)

本文采用先驱物法合成钴酸盐尖晶石 MCo_2O_4 ($M=Zn, Ni, Cu, Mg, Cd, Mn$)。以草酸胍作为沉淀剂, 在溶液中以共沉淀的方法合成草酸盐先驱物。采用热分析(TG 和 DTA)、化学元素分析、红外光谱等手段对先驱物进行分析表征。通过红外光谱、X 射线粉末衍射、扫描电镜对产物进行表征, 产物的平均粒度范围在 $3.5 \sim 8.8 \mu m$ 之间。

关键词: 先驱物 共沉淀 钴酸盐尖晶石 草酸胍 热分析

近年来, 高分散度、高比表面积的钴酸盐尖晶石引起了人们注意。它除能用作氧化物电极材料^[1]外, 还对一些复杂反应如烷烃氧化、氨氧化等具有很强的催化作用^[2]。由于它的热不稳定性, 即超过 $400 \sim 600^\circ C$ 时将发生相变而分解成一种富含钴的尖晶石相而使活性降低^[3], 因而对它的制备方法提出了一些要求, 用常规的制陶法显然是不适宜的。为了克服以上所述的不足, 近年来发展了采用先驱物法合成该类化合物。作为先驱物一般有碳酸盐、氢氧化物、碱式硝酸盐、草酸盐^[4-5], 配位化合物^[6]等。除配位化合物外, 其他都是采用在溶液中以共沉淀的方法来合成先驱物, 显然在共沉淀中控制溶液的 pH 值是至关重要的。在本工作中, 我们用草酸胍代替草酸作沉淀剂, 它的优点是在沉淀过程中不需要调整 pH 值即可得到所希望的先驱物。

1 实验

1.1 试剂

合成实验中所用试剂均为分析纯试剂, 草酸胍由本实验室用草酸和碳酸胍合成。

1.2 先驱物的合成

准确称取适量的以摩尔比为 2:1 的含结晶水的氯化钴和 $MCl_2 \cdot xH_2O$ ($M=Ni, Cu, Zn, Mg, Cd, Mn$) 盐, 配制成混合溶液, 在搅拌下将已配制好的浓度为 4% 的过量 30% 的草酸胍

收稿日期: 1996-07-16。 收修改稿日期: 1997-04-21。

国家自然科学基金资助的课题。

* 通讯联系人。

† 第一作者: 张克立, 男, 52 岁, 副教授; 研究方向: 无机功能材料研究。

溶液加入盐的混合溶液中,持续搅拌 1.5 h,然后抽滤,用蒸馏水洗涤 3~5 次,再在烘箱中于 100℃ 下干燥 4 h 后,置于干燥器中保存备用。

1.3 样品的制备

由先驱物的热重分析,得到先驱物分解温度。将先驱物放于刚玉坩锅中置于马福炉中加热升温至分解温度,保持 2 h,得尖晶石样品,保存于干燥器中备用。

1.4 仪器和测试

用化学分析法进行先驱物的元素分析。在 Shimadzu DT-40 热分析装置上,于静态空气中,以 20℃/min 升温速率分别测定先驱物的 TG 和 DTA 曲线。以 KBr 压片,在 Nicolet 型傅立叶变换红外光谱仪上于 4000-400 cm^{-1} 范围记录尖晶石样品和先驱物的红外光谱。在 D/MAX-RA 型 X-射线衍射仪上测定尖晶石样品的粉末衍射图。尖晶石样品经烘干、镀膜后,在日立 S-450 型台式扫描电子显微镜上观察并照相。

2 结果与讨论

2.1 先驱物的元素化学分析

先驱物中金属元素的摩尔比数据列于表 1。由表 1 可看出,在误差范围内,其他金属元素与钴的摩尔比接近 1:2。

表 1 先驱物中金属离子的摩尔比

Table 1 Metal Ion Mole Ratio Oxalate in the Precursors

M	$\text{Co}^{2+}/\text{M}^{2+}$ (mole ratio)
Mg	2.06
Mn	1.98
Cu	2.02
Zn	1.98
Ni	2.01
Cd	1.98

表 2 锌和钴共沉淀草酸盐先驱物的红外光谱归属

Table 2 Infrared Spectra of Zinc-Cobalt

wave number (cm^{-1})	assignment
3377	H—O
1621.7	C=O
1360.8, 1319.3	C—O
827.0	C—C
761.8	O—C—O
631.3	C—C—O asym
500.8	C—C—O sym

2.2 先驱物的红外光谱

几种共沉淀草酸盐先驱物的红外光谱基本相同。各峰的归属如表 2 所示。由表 2 可看出,共沉淀草酸盐先驱物为固溶体,而不是简单混和物。同文献^[7]报道的 $\text{K}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 的红外光谱基本一致。

2.3 先驱物的热分析数据(TG 和 DTA 数据)

金属与钴共沉淀草酸盐的 TG 和 DTA 数据如表 3 所示。由表 3 可知, Mn, Cd, Zn, Ni, Cu, Mg 等金属和钴的草酸盐先驱物受热分解最后产物均为相应金属钴酸盐尖晶石 MCo_2O_4 , 实验测定的失重数据和理论计算的数值都符合得较好, 草酸盐先驱物每摩尔都含有 6 个以下的结晶水。由于草酸镁在水中溶解度略大, 误差也略大。这些先驱物(除镉与钴的先驱物外)一般分两步失重: 第一步失去结晶水; 第二步草酸盐分解得最后产物。

表 3 先驱物的热分析数据

Table 3 Thermal Analysis Data of the Precursors

M	DTA peak temp. / $^{\circ}\text{C}$	temp. range/ $^{\circ}\text{C}$	TG				product
			calcd./%		obsd. %		
			first loss	second loss	first loss	second loss	
Mn	214.6, 380.6	119.7~303.3	19.84	36.71	19.76	36.48	MnCo ₂ O ₄
Cd	195.1, 365.4, 462.5	110.6~367.8	12.71	35.31	13.08	35.23	CdCo ₂ O ₄
Zn	198.4, 368	120~386	18.12	36.61	18.18	36.74	ZnCo ₂ O ₄
Ni	226.1, 390	118~388	19.69	39.38	19.56	39.13	NiCo ₂ O ₄
Cu	171.4, 347.9	120~299	15.40	38.00	15.32	37.49	CuCo ₂ O ₄
Mg	217.6, 389.1	119~390	19.59	39.58	19.57	37.92	MgCo ₂ O ₄

表 4 尖晶石样品的红外光谱波数, 晶胞参数 a 值及粒度

Table 4 Infrared Spectra, Particle Size and Cell Parameter of Cobaltite Spinel

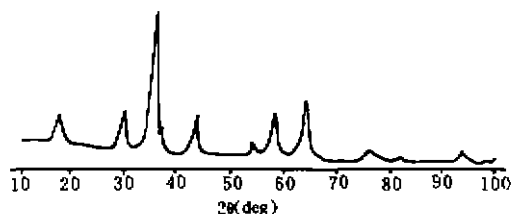
M	IR/ cm^{-1}	$a/\text{\AA}$	average particle size/ μm
Ni	650 550	8.118	4.3
Zn	662 568	8.171	8.3
Mg	662 562	8.125	3.5
Cd	659 563	8.086	7.5
Mn	660 560	8.114	8.8
Cu	658 561	8.095	4.72

2.4 样品的红外光谱和衍射图谱

各样品的红外光谱数据如表 4 所示。由表中数据可知: 样品的红外光谱, 在 $650\sim 660\text{ cm}^{-1}$ 和 $550\sim 570\text{ cm}^{-1}$ 处, 有两个强吸收峰, 这两个峰分别对应于处于尖晶石四面体和八面体间隙金属的 $\text{M}-\text{O}$ 键的振动频率^[3]。图 1 为尖晶石 MnCo_2O_4 的 X-射线粉末衍射图谱。由图 1 可计算出其为立方晶系结构, 晶胞参数 a 的值为 8.114。几种尖晶石样品的晶胞参数 a 值列于表 4, 和已报道的数据相近^[6]。

2.5 样品的粒度

由样品扫描电镜照片, 得到样品的平均粒度如表 4 所列。由表 4 可知, 各化合物粒度相差不大, 平均粒度在 $3.5\sim 8.8\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 分散性较高。

图 1 MnCo_2O_4 的 X 射线粉末衍射图Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern (Cu/ $K\alpha_1$) of MnCo_2O_4

3 结 论

用草酸盐共沉淀固溶体作为先驱物制备尖晶石型化合物是一种简单可行的方法。我们用草酸胍作为沉淀剂有更多的优点。

1. 操作更简单,因它不需另加其他物质来调整 pH 值。
2. 草酸胍在冷水中溶解度大,易洗涤,且其分解温度较低,制得的尖晶石纯度较高。

总之,草酸胍与其他草酸盐比较,它是合成钴酸盐尖晶石的草酸盐先驱物的较佳沉淀剂,操作简单,所得产品纯度高。

参 考 文 献

- [1] Singer, J.; Fielder W. L. *J. Power Sources*, 1990, 29 (3-4), 443.
- [2] Papadatos, K.; Shelstad, K. A. *J. Catal*, 1973, 28(1), 116.
- [3] Kissurski, D. G.; Uzunova, E. L. *Thermochimica Acta*, 1991, 189, 143.
- [4] Petrov, K.; Markov, L. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1985, 4(6), 711.
- [5] Vidyasagar, K.; Gopalakrishnan, J.; Rao, C. N. R. *Inorg. Chem.*, 1984, 23(9), 1206.
- [6] Sivasankar, B. N.; Govindarajan, S. *Synth. React. Inorg. Med-Org. Chem.*, 1995, 25(1), 127.
- [7] Fujita Kazu Nakamoto; Masahisa Kobayashi *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 61, 1014.
- [8] Patil, K. C.; Gajapathy, D.; Paiverneker, V. R. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1983, 2, 272.
- [9] Powder Diffraction File, Inorganic Volume, 1987.

PREPARATION OF COBALTITE SPINELS USING GUANIDINE OXALATE

Zhang Keli Yuan Jibin Sun Jutang

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Zhang Qingchuan

(College of Life Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

A method for the preparation of fine-particle cobaltites MCo_2O_4 ($M = Zn, Ni, Mg, Cu, Mn, Cd$) at low temperature has been described. Oxalate precursors have been prepared by coprecipitation means using guanidine oxalate as a precipitating agent and characterized by thermal analysis (TG and DTA), chemical analysis and infrared spectra. Formation of cobaltites has been confirmed by thermogravimetry (TG), IR, X-ray diffraction and SEM. The particles are fine, with an average particle size ranging from 3.5 to 8.8 μm .

Keywords: precursors coprecipitation cobaltite spinel guanidine oxalate
thermal analysis