

文章编号: 1000-324X(2006)02-0298-05

交叉共沉淀法制备 Skutterudite 纳米粉体的研究

褚 颖, 唐新峰, 万 玲, 赵文俞, 张清杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 探索了交叉共沉淀法制备纳米方钴矿化合物 CoSb_3 . 以钴和锑的氯化物为原料, NaOH 和氨水为沉淀剂, 室温下调节 $\text{pH}=5\sim 10$, 经过滤、洗涤、超声分散和真空干燥后得到了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 Sb_2O_3 前驱体. 研究了还原热处理过程中还原气氛、温度、时间、原料配比对还原产物的相组成和粉体粒径的影响. 结果表明, 采用纯 H_2 为还原气氛, 500°C 下还原 3h, 当 Sb/Co 摩尔比为 3.15 时, 可得到粒径均匀、平均粒径约为 100nm 的单相 CoSb_3 粉体.

关 键 词: 交叉共沉淀; Skutterudite; 纳米粉体

中图分类号: TB 383, TN 37 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 方钴矿化合物 MX_3 ($M=\text{Co}$ 、 Rh 、 Os 、 Ir ; $X=\text{P}$ 、 As 、 Sb) 由于具有较大的载流子迁移率和载流子的电传输特性被认为是极具潜力的中温热电材料^[1,2]. 但二元方钴矿化合物的晶格热导率较大以致不能得到很高的 ZT 值^[3~6], 为了降低其热导率, 人们进行了许多探索和研究. Caillat T 等人^[7] 通过在同等结构的化合物间形成合金固溶体, 由增加的点缺陷对声子产生散射来降低晶格热导率, 但降低幅度有限且不能调整载流子特性. 另有大量研究^[8~13], 是用稀土原子填充于方钴矿结构中 Sb 的二十面体空洞中, 形成 RM_4X_{12} ($R=\text{Ce}$ 、 La 、 Sm 等) 结构化合物, 通过稀土原子在晶格中振动对声子产生强烈的散射来大幅度降低晶格热导率, 并同时调整载流子的浓度和电传输特性. 近年来, 通过材料微观结构的低维化来调整电传输特性, 降低热导率, 改善材料的热电特性的研究引起了人们极大关注. B.C.Sales 和 M. Muhammed 等人的研究表明^[14~18], 材料结构纳米化是大幅度降低其晶格热导率, 增加塞贝克系数, 进而大幅度提高热电性能指数和转换效率的另一种有效途径.

目前, 制备纳米方钴矿化合物的方法主要有高能球磨法^[17] 和共沉淀法^[15]. 高能球磨法的主要特点是方法简单, 但缺点是所得粉体粒径大小不均匀, 且容易引入杂质. 在共沉淀过程中, 由于 Sb^{3+} 的沉淀剂一般是氨水, Co^{2+} 的沉淀剂一般是 NaOH , 而过量的氨水会络合 Co^{2+} , 过量 NaOH 则络合 Sb^{3+} , 因此采用通常的共沉淀法只选用一种沉淀剂不能使 Sb^{3+} 和 Co^{2+} 离子同时完全共沉淀, 而采用交叉共沉淀法可以同时完全共沉淀 Sb^{3+} 和 Co^{2+} 离子. 另外, 交叉共沉淀法有利于结合掺杂其他原子进一步提高材料的热电性能, 具有原料廉价易得、设备简单、周期短、能耗低、粉体粒径细小均匀可控、纯度高等优点.

收稿日期: 2005-04-28, 收到修改稿日期: 2005-06-29

基金项目: 国家自然科学基金 (50310353); 教育部优秀青年教师及教育部跨世纪优秀人才基金

作者简介: 褚 颖 (1979-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 唐新峰. E-mail: Tangxf@mail.whut.edu.cn

本研究采用 NaOH 和氨水两种沉淀剂, 交叉共沉淀 Sb^{3+} 和 Co^{2+} 离子, 研究 pH 值等工艺参数对沉淀过程的影响, 以期得到完全共沉淀的前驱体, 并研究还原热处理工艺制度对还原产物相组成及粉体尺寸的影响规律。

2 实验

以 SbCl_3 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为起始原料, 配成一定摩尔浓度的水溶液, 两者的比值为非化学计量比; 以氨水和氢氧化钠两种沉淀剂进行交叉共沉淀, 氨水沉淀 Sb^{3+} 离子, 氢氧化钠沉淀 Co^{2+} 离子, 调节混合溶液的 pH 值至 5~10, 得到前驱体为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 Sb_2O_3 两种沉淀。所得沉淀经过滤、洗涤后, 以无水乙醇为分散剂于超声波中振荡 20min, 然后放置于 50~80°C 的真空干燥箱中干燥 6h。将真空干燥后的产物置于管式气氛炉中, 进行还原热处理, 在 Ar 气氛下升温至 400~600°C, 通过三通阀改换成 H_2 气氛, 并保温 1~3h, 随炉冷却的过程中改换为 Ar 气氛, 最后得到方钴矿热电化合物纳米粉体。

沉淀滤液中的化学组成由诱导耦合等离子 (ICP) 发光分析法测定, 以确定溶液中的 Sb^{3+} 和 Co^{2+} 离子完全共沉淀。采用热重-扫描量热法 (TG-DSC) 对前驱体进行热分析, 以确定还原热处理温度。试样的相组成用粉末 X 射线衍射法 (理学: RDA-C, $\text{Cu K}\alpha$) 确定, 粉体粒径大小及分布用扫描电子显微镜 (SEM) 分析和确定, 试样的化学组成用能量色散 X 射线分析 (EDX) 确定。

3 结果和讨论

3.1 前驱体的制备及表征

将沉淀物的滤液进行 ICP 测试, 结果显示 Sb^{3+} 和 Co^{2+} 离子的浓度均小于 $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$, 可以认为达到完全共沉淀。所得到的前驱体沉淀物为粉红色细小粉末, 钴的氢氧化物和氧化物起到显色作用, 锑的氧化物是白色粉末。

为了确定最初还原热处理温度, 对得到的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 Sb_2O_3 前驱体进行热分析。

如图 1 所示为前驱体的热重-示差扫描量热法 (TG-DSC) 分析曲线图, 从图中可以看出,

在 123.1、255.3、345.0°C 有三个较小的放热峰, 可能是结晶水分解及化合物分解造成的, 509.2°C 则有一个较大的放热峰, 应该是化合物晶型转变所致。所以, 理论的还原热处理温度应是大于或等于 500°C。440°C 之前, 粉体失重 1.68%, 这与前面提到结晶水和化合物分解造成的小放热峰相对应; 温度升至 600°C, 图上显示粉体质量增加了 4.53%, 可能是由于 Sb_2O_3 氧化成了 Sb_2O_4 , 这种化合物在高达 900°C 之前是稳定的; 在 900°C 之前, 粉体有少量失重, 这可能是 Sb_2O_3 的升华所致。

3.2 还原热处理制度对产物的组成和粒径的影响

将真空干燥后的共沉淀粉末置于管式气氛炉中进行还原热处理, 用氢气作为还原气氛, 还原温度根据热分析结果选择 500~600°C, 保温时间为 2~5h。还原热处理后的产物均是黑色粉末, 采用 XRD 和 SEM 对其进行物相和粉体粒度分析。结果表明, 还原热处理过程中的气

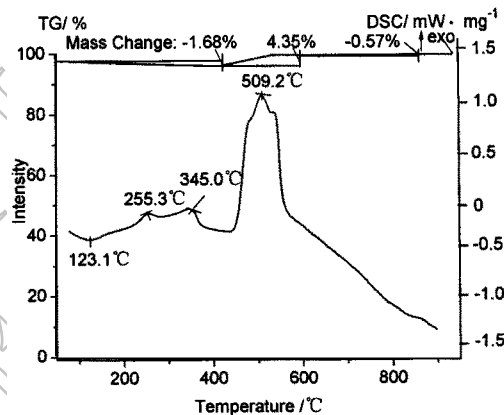


图 1 前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of the precursor

氛、还原温度及保温时间对产物的相组成、粉体粒径影响很大.

图 2 所示是 20% H_2 +80%Ar 还原气氛下, 在不同还原温度还原后的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 在 600 和 550 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4h 均能够将钴和锑的氧化物彻底还原, 而在 500 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4h 后仍然有较强的 Sb_2O_3 衍射峰, 这一结果表明, 采用 20% H_2 +80%Ar 作还原气氛, 在较低的温度下还不能将前驱体彻底还原. 为在较低温度下使前驱体彻底还原, 得到纳米粉体的单相产物, 改用纯 H_2 进行还原. 图 3 所示是纯 H_2 气氛下, 不同还原温度还原后的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 在纯 H_2 气氛下, 500、550、600 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 3h 均能将氧化物彻底还原. 与图 2 中的 A 相比, 增加还原气氛中的 H_2 含量得到与高温下还原时相同的还原效果, 说明增加还原气氛中的 H_2 含量, 可以在较低还原温度下得到相同的产物, 而较低的还原温度有利于防止颗粒长大, 得到细小的纳米 CoSb_3 粉体.

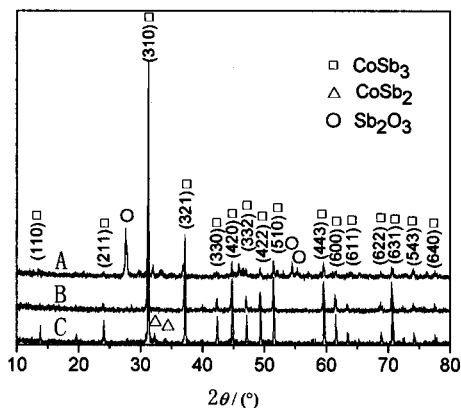


图 2 20% H_2 +80%Ar 下不同还原温度还原 4h 后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the powder under different thermal processing temperature for 4h in flowing 20% H_2 +80%Ar

A: 500 $^{\circ}\text{C}$; B: 550 $^{\circ}\text{C}$; C: 600 $^{\circ}\text{C}$

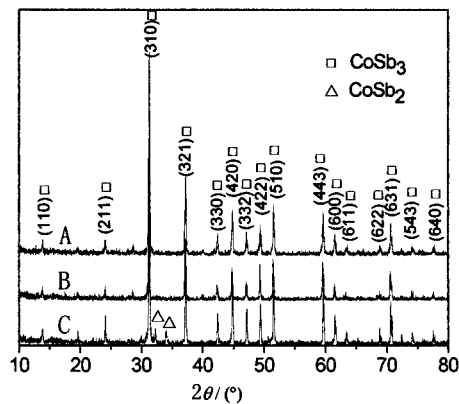


图 3 纯 H_2 下不同还原温度还原 3h 后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the powders under different thermal processing temperature for 3h in flowing pure H_2

A: 500 $^{\circ}\text{C}$; B: 550 $^{\circ}\text{C}$; C: 600 $^{\circ}\text{C}$

从图 2C 和图 3C 中可以看出, 除主晶相 CoSb_3 的衍射峰外, 还有少量 CoSb_2 的衍射峰. 少量 CoSb_2 的生成可能是 Sb 升华使 Sb 量不足造成的, 因为这些试样均是按 CoSb_3 的化学

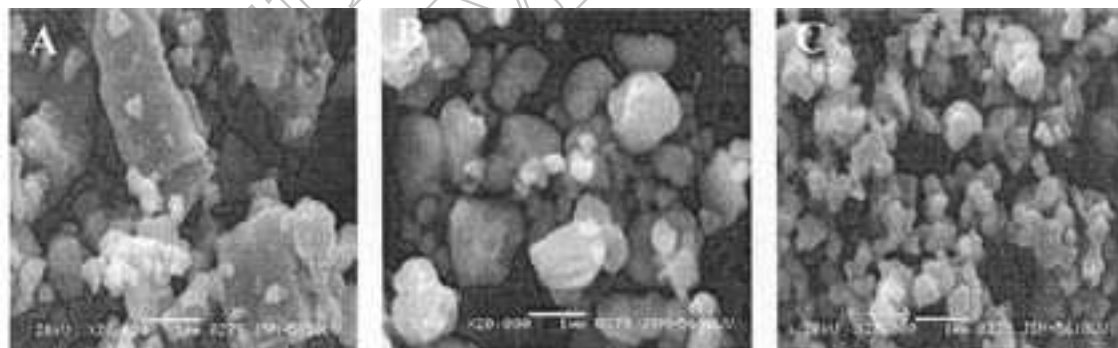


图 4 20% H_2 +80%Ar 气氛下不同还原温度、时间还原后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of the powder reduced at different temperatures for different time in 20% H_2 +80%Ar

A: 600 $^{\circ}\text{C}$, 8h; B: 600 $^{\circ}\text{C}$, 4h; C: 550 $^{\circ}\text{C}$, 4h

计量比(即 Co 和 Sb 的摩尔比 $Sb/Co=3$)进行配制的, 部分 Sb 升华使 Sb 含量不足以形成 $CoSb_3$. 因此, 我们采用非化学计量比 (Sb/Co 摩尔比为 3.15) 配制试样, 使 Sb 略有过量, 以弥补升华造成的 Sb 损失.

图 4 所示是 20% H_2 气氛下, 不同还原温度和时间还原后的 SEM 照片. 从图中可以看出, A 图中的晶粒尺寸极不均匀, 大颗粒尺寸超过 $1\mu m$; B 图中的大颗粒尺寸接近 $1\mu m$; C 图中的晶粒则变得较均匀, 平均粒径也降低到 200~300nm. A 图和 B 图分别是相同还原温度、不同还原时间还原后所得粉体的 SEM 照片, 从图中可以看出, 还原时间越短, 粒径越小, B 图和 C 图分别是不同还原温度、相同还原时间还原后所得粉体的 SEM 照片, 相比之下可以看出, 还原温度越低, 粒径越小. 由此可见, 方钴矿粉体的颗粒尺寸与还原温度和时间的关系是: 还原温度越低, 保温时间越短, 粒径越小.

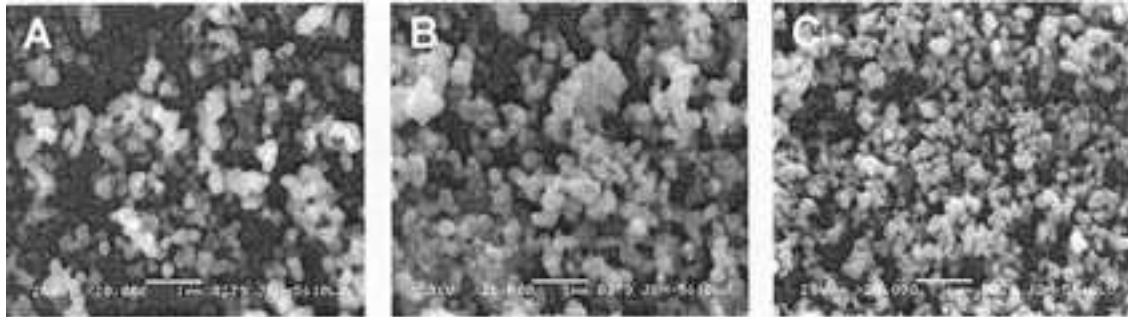


图 5 纯 H_2 气氛下不同温度下还原 3h 后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photos of the powder reduced at different temperatures for 3h in pure hydrogen

A: 600°C; B: 550°C; C: 500°C

图 5 所示是纯 H_2 气氛下, 不同温度下还原热处理 3h 后粉体的 SEM 照片. 从图中可以看出, A、B 和 C 图中的晶粒尺寸大小均匀、相近, 平均粒径约为 100nm, 没有出现颗粒异常长大和晶体颗粒尺寸随温度升高而长大的现象, 原因可能是纯 H_2 的还原能力相对较强, 氧化物能够同时还原, 致使晶核密度大, 从而相互抑制晶体长大. 另外, 对比图 5 中 A 和 B 图可以看出, A 图中的颗粒表面比较光滑, 可能是晶粒熔化造成的, 因而致使粒径不随着温度升高而长大.

纯 H_2 作为还原气氛, 500°C 下还原 3h 后试样的组成用能量色散 X 射线分析 (EDX) 表征, 结果如图 6 所示. 从图中可以看出, 元素组成是 Co 和 Sb, 同时有少量的 O 存在. 产生的原因是纳米 $CoSb_3$ 的化学活性高, 还原热处理后极少量的试样在空气中被氧化. 由前面的 XRD 图知, 还原后的试样并没有氧化物, 说明 O 含量在 XRD 测量精度范围外.

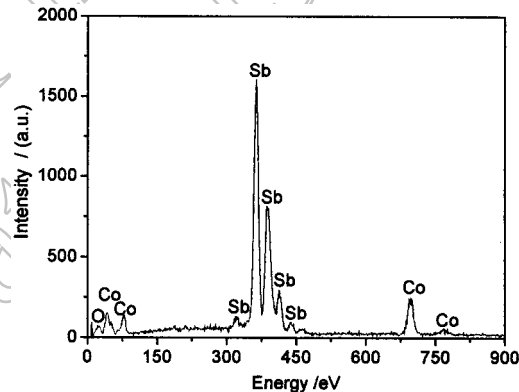


图 6 还原处理后试样的 EDX 图

Fig. 6 EDX pattern of the powder reduced

4 结论

1. 采用交叉共沉淀法, 以钴和锑的氯化物为原料, 以 NaOH 和氨水为沉淀剂, 室温下

在 5~10 范围内调节溶液的 pH 值, 经过滤、洗涤、超声分散和真空干燥后得到了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 Sb_2O_3 前驱体.

2. 还原热处理过程中的还原气氛、温度、时间、原料配比对所得粉体相的组成及粉体颗粒尺寸有很大影响. 采用纯 H_2 作为还原气氛, 500°C 下还原 3h, 得到了粒径大小均匀、平均粒径约为 100nm 的单相 CoSb_3 粉体.

参考文献

- [1] Caillat T, Fleurial J P, Borshchevsk A. *J. Crystal Growth*, 1996, **166**: 722–725.
- [2] Fleurial J P, Caillat T, Borshchevsk A. In Proc. 16th Inter. Conf. On Thermoelectrics. IEEE, Piscataway, NJ, 1997. 1–11.
- [3] Feldman J L, Sing D J, Sales B C, *et al.* *Phys. Rev.*, 2000, **B61**: 9209–9212.
- [4] Goldsmid H J. Proc. 18th International Conference on Thermoelectrics, 1999. 531–535.
- [5] Sales B C. *MRS Bulletin*, 1998, **23** (1): 15–21.
- [6] Nolas G S, Morelli D T, Tritt T M. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999, **29**: 89–92.
- [7] Caillat T, Kullech J, Borshchevsky A. *J Appl Phys*, 1996, **79** (11): 8419–8422.
- [8] Sale B C, Mandrus D, Williams R K. *Science*, 1996, **272**: 1325–1327.
- [9] Tang X F, Chen L D, Zhang Q J, *et al.* 22nd Inter. Conf. On Thermoelectrics. IEEE, 2003. 105–108.
- [10] Nolas G S, Takizawa H, Johnson D C, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 52–54.
- [11] Sale B C, Chakoumakos B C, Mandrus D. *Phys. Rev.*, 2000, **B61** (1): 2475–2478.
- [12] Chen L D, Kawahara T, Tang X F, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**: 1864–1867.
- [13] Puyet M, Lenoir B, Muller E, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**: 4852–4855.
- [14] Sharp J, Jones E C, Sales B C, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**: 1013–1016.
- [15] Wang M, Zhang Yu, Muhammed M. *NanoStructured Materials*, 1999, **12**: 237–240.
- [16] Luca Bertini, Christian Stiewe, Muhammet Toprak, *et al.* *Journal of Applied Physics*, 2003, **93** (1): 438–447.
- [17] Yu B L, Tang X F, Zhang Q J, *et al.* 22nd Inter. Conf. On Thermoelectrics. IEEE, 2003. 101–104.
- [18] Yu Hong, Wang Jiyang, Hu Xiaobo, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds.*, 2002, **334**: 313–316.

Synthesis of Nano-skutterudite Compound Powder by Cross-coprecipitation Method

CHU Ying, TANG Xin-Feng, WAN Ling, ZHAO Wen-Yu, ZHANG Qing-Jie

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Nano-skutterudite compound CoSb_3 powder was synthesized by a cross-coprecipitation method. The starting reagents were $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 and both precipitators of sodiumhydroxide and ammonia. After dispersed, filtrated, washed and dried, a precursor composed of antimony oxide and cobalthydrate was obtained at room temperature and between $\text{pH}=5\sim 10$. The effects of reduction atmosphere, temperature, remaining time and molar ratio of Co/Sb on phase composition and the particle size of reducing product were investigated. Powders obtained at the different processing steps were characterized by TG-DSC, XRD, SEM and EDX techniques. The results indicated that the CoSb_3 compound powders with homogeneous particle size about 100nm were obtained through reduction processing, remaining for 3h under 500°C while flowing pure hydrogen and molar ratio $\text{Sb}/\text{Co}=3.15$.

Key words cross-coprecipitation; skutterudite; nano-sized powder