

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2015.01.013

# 煅烧温度对溶胶-凝胶法制备 $\text{CuFeMnO}_4$ 的影响

邹泽昌, 杨开怀, 陈忠士

(福建船政交通职业学院 机械工程系, 福建 福州 350007)

**摘要:** 采用乙二胺四乙酸(EDTA)络合溶胶-凝胶法制备了尖晶石结构的  $\text{CuFeMnO}_4$  金属氧化物。通过 XRD、SEM、US-Vis-IR 等分析方法对  $\text{CuFeMnO}_4$  进行了表征。研究了不同煅烧温度对其物相结构、微观形貌及光谱吸收性能的影响。结果表明:以硝酸铜、硝酸铁和硝酸锰为原料,以 EDTA 为络合剂在 600~800 °C 能合成单一物相的  $\text{CuFeMnO}_4$ 。制备的  $\text{CuFeMnO}_4$  容易团聚成比较致密的颗粒状纳米粉末。试样的平均晶粒尺寸随煅烧温度的升高而增大,积分平均吸收率也随着提高。在 800 °C 煅烧制备的  $\text{CuFeMnO}_4$  粉体对 200~2 500 nm 波长范围的太阳光平均吸收率达 94.922%。

**关键词:** 溶胶-凝胶法;  $\text{CuFeMnO}_4$  金属氧化物; 煅烧温度; 光谱吸收性能

中图分类号: TB383;O611.4 文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2015)01-0066-04

## Effects of calcination temperature on preparation of $\text{CuFeMnO}_4$ by sol-gel process

Zou Zechang, Yang Kaihuai, Chen Zhongshi

(Mechanical Engineering Department, Fujian Chuanzheng Communication College, Fuzhou 350007, China)

**Abstract:**  $\text{CuFeMnO}_4$  spinel compound oxide was prepared by ethylene diamine tetra-acetic acid (EDTA) sol-gel method. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and US-Vis-IR testing methods were employed to characterize the material. The effects of calcination temperature on the phase structure, surface morphologies and spectral absorption properties of  $\text{CuFeMnO}_4$  powder were investigated. Single phase  $\text{CuFeMnO}_4$  was formed from the dry gel calcinated at 600 to 800 °C using cupric nitrate, ferric nitrate and manganese as raw materials, and EDTA as the complexing agent. The results indicate that  $\text{CuFeMnO}_4$  is apt to reunite into relatively dense structure. The average crystallite size and the integral average absorption rate increase with the rise of calcination temperature. The absorption rate of sunlight in 200~2 500 nm wavelength range of  $\text{CuFeMnO}_4$  powder prepared at the calcinations temperature of 800 °C was about 94.922%.

**Keywords:** sol-gel method;  $\text{CuFeMnO}_4$  compound oxide; calcination temperature; spectral absorption property

$\text{CuFeMnO}_4$  是三元半导体复合金属氧化物,为尖晶石结构,属立方晶系  $Fd3m$  空间群,具有良好的光谱选择吸收性能<sup>[1]</sup>,作为涂层材料应用于太阳能集热系统中<sup>[2]</sup>。随着太阳能涂层应用领

域的拓展,对  $\text{CuFeMnO}_4$  性能要求也逐步提高。溶胶-凝胶法具有优异的湿热稳定性及易于大面积制膜等优点<sup>[3]</sup>。采用溶胶-凝胶法制备光谱选择性吸收薄膜的研究是太阳能领域中一项活跃

收稿日期: 2014-10-20

基金项目: 福建省教育厅 A 类科技项目(JA12393,JA12397);福建省交通厅重点项目(201210);福建省高校杰出青年科研人才培育计划(JA14371)

第一作者简介: 邹泽昌(1984-),男(汉),江西会昌人,讲师,硕士,研究方向:材料制备及性能研究。

的课题<sup>[4-6]</sup>。EDTA 是一种很好的胶凝剂,能与大多金属离子在碱性溶液中形成稳定存在的络合物,EDTA 络合后的凝胶能烧结出粒度均匀的纳米固体材料<sup>[7]</sup>。

煅烧温度对溶胶-凝胶法制备纳米材料的物相结构和微观形貌影响很大<sup>[8-10]</sup>,从而影响了其光学性能<sup>[11-12]</sup>。目前关于煅烧温度对  $\text{CuFeMnO}_4$  光谱吸收性能的影响鲜有报道。本试验在前期研究的基础上<sup>[13]</sup>,以硝酸铜、硝酸铁和硝酸锰为原料,采用 EDTA 络合溶胶-凝胶法制备尖晶石结构的  $\text{CuFeMnO}_4$  纳米粉末。通过 XRD、SEM、UV-Vis-IR 对制备的粉体进行表征,并分析煅烧温度对粉体 UV-Vis 光谱吸收性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验原料为硝酸铜 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 分析纯)、硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯)、硝酸锰 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , 分析纯)、乙二胺四乙酸 (EDTA, 分析纯)、氨水和去离子水 (自制)。

### 1.2 $\text{CuFeMnO}_4$ 粉末的制备

按  $\text{Mn}^{2+}:\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  为 3:2:1 的金属离子配比比例,将实验原料溶解在去离子水中,制得金属离子混合液。然后将其缓慢滴加到 EDTA 的氨水溶液中 (金属离子总和与 EDTA 的摩尔比为 1:1),并剧烈搅拌。随后将混合液置于 25 °C 恒温水浴磁力搅拌器上搅拌 3 h,得到粘稠状胶液。把溶胶放进 80 °C 的干燥箱中干燥 24 h,将获得的干凝胶捣碎后分别放到箱式电阻炉中 600、700、800 °C 煅烧 3 h,得到黑色的  $\text{CuFeMnO}_4$  粉末。

### 1.3 粉末的表征

采用 X 射线衍射仪 (Shimadzu XD-5A 型) 进行物相分析,用铜靶  $K_{\alpha 1}$  辐射,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ; 用扫描电镜 (Philips XL30 型) 观察粉末形貌;用紫外-可见-远红外分光光度计 (PE Lambda 900 型) 测试粉体在 200 ~ 2500 nm 波长范围的吸收率。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 煅烧温度对 $\text{CuFeMnO}_4$ 试样物相的影响

图 1 所示为干凝胶分别在 600、700 和 800 °C 的煅烧温度下保温 3h 后得到的  $\text{CuFeMnO}_4$  试样 XRD 图谱。从图 1 可见,经 600 °C 煅烧 3h 样品主

要得到  $\text{CuFeMnO}_4$ ,但含有少量  $\text{CuO}$  和  $\text{MnO}$  杂质相,随着煅烧温度的升高,杂质相衍射峰强度逐渐降低, $\text{CuFeMnO}_4$  衍射峰强度增强,晶化也更加完全。经 800 °C 煅烧后粉体几乎全部为  $\text{CuFeMnO}_4$  相。粉体的衍射图谱与 JCPDS 的标准 PDF 卡基本一致,为尖晶石结构,属立方晶系  $\text{Fd}3\text{m}$  空间群,说明制备出来的试样可以得到  $\text{CuFeMnO}_4$  尖晶石复合金属氧化物。

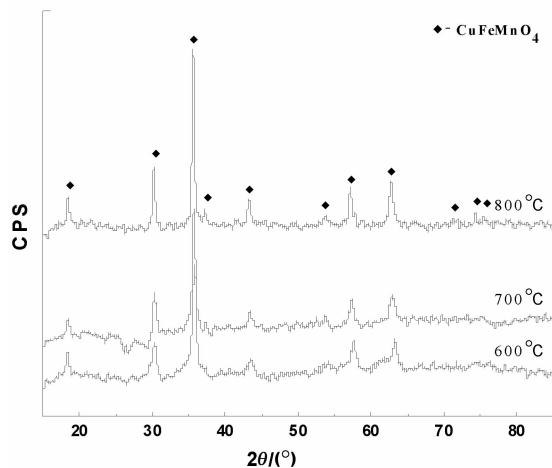


图 1 不同煅烧温度得到的试样 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD patterns of samples prepared at different calcination temperatures

根据 Scherrer 公式<sup>[14]</sup>,  $D = k\lambda/\beta\cos\theta$  (式中  $k = 0.89$ ;  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ;  $\beta$  为积分半宽高度;  $\theta$  为衍射角) 计算出不同煅烧温度下制备  $\text{CuFeMnO}_4$  试样的平均晶粒尺寸,其结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,干凝胶在 600 °C 和 700 °C 下煅烧晶化后  $\text{CuFeMnO}_4$  复合金属氧化物的平均晶粒尺寸在 14 nm 左右,随着煅烧温度升高,平均晶粒尺寸增大,到 800 °C 时,平均晶粒尺寸约 21 nm。

表 1 不同煅烧温度得到的试样平均晶粒尺寸

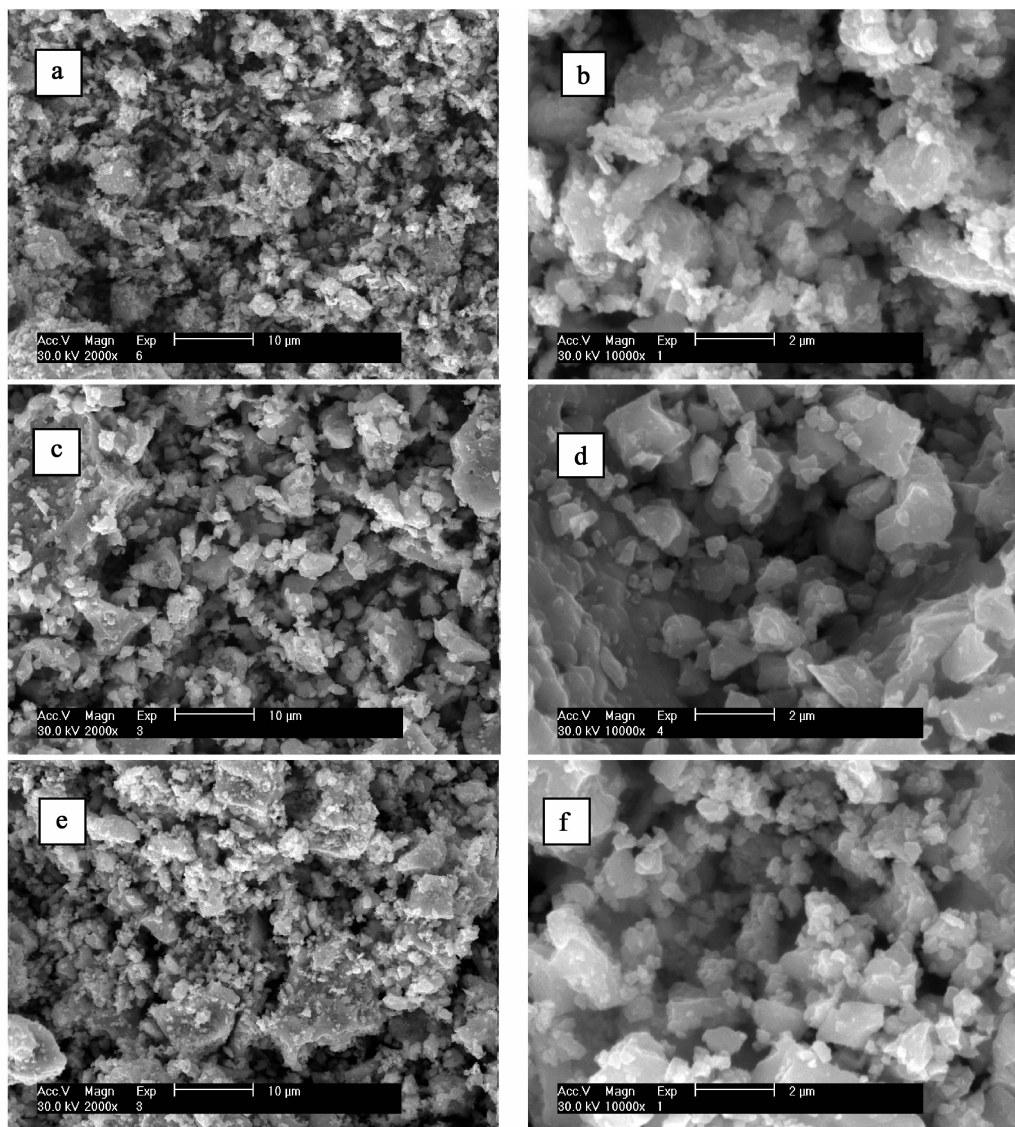
Tab. 1 The average crystallite size of samples prepared at different calcination temperatures

煅烧温度/°C	平均晶粒尺寸/nm
600	13.361
700	14.680
800	20.984

图 2 分别为煅烧温度 600、700、800 °C 时得到的  $\text{CuFeMnO}_4$  复合金属氧化物试样的 SEM 形貌图。观察图 2 及上述 XRD 分析可知,制备的

$\text{CuFeMnO}_4$  复合金属氧化物晶粒容易团聚成结构比较致密的颗粒状粉末,这是由于纳米小颗粒胶粒的表面活性比较高,在凝胶过程中容易团聚。并且试样平均晶粒尺寸在 13 ~ 21 nm 之间,晶粒

度较小,比表面积大,样品经粉磨后易团聚。煅烧温度升至 800℃ 时的图 2e、2f 也同样存在团聚,说明煅烧温度的升高并不是试样团聚的主要原因。



(a),(b) 600 °C; (c),(d) 700 °C; (e),(f) 800 °C

图 2 不同煅烧温度得到的试样 SEM 形貌图

Fig. 2 The SEM morphology of  $\text{CuFeMnO}_4$  powders calcinated at different temperatures

图 3 是干凝胶在不同煅烧温度得到的  $\text{CuFeMnO}_4$  复合金属氧化物试样的紫外 - 可见 - 近红外反射率曲线图。

根据图 3,粉末在 200 ~ 2 500 nm 波长范围内对光线的积分平均反射率可通过对曲线求积分平均的方法获得。由于光作用在物体上分为反射、

吸收和透过 3 部分,因此通过积分平均反射率可以求得积分平均吸收率(见表 2)。从表 2 可以看出,在试验得到的试样平均晶粒尺寸范围内(13 ~ 21 nm),随着  $\text{CuFeMnO}_4$  平均晶粒尺寸的增大,试样的积分平均吸收率也随着提高。

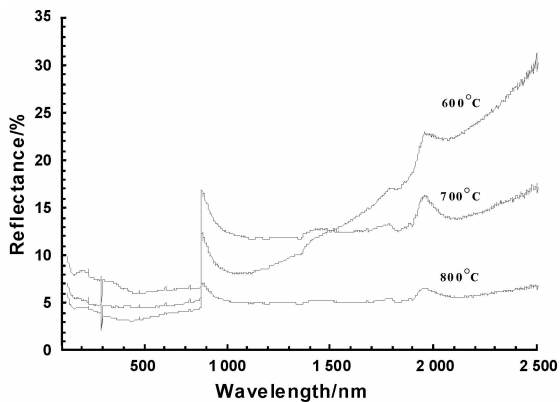


图 3 不同煅烧温度得到的试样紫外-可见-近红外反射率曲线图

Fig. 3 The UV-Vis-NIR reflectance curve of  $\text{CuFeMnO}_4$  powders calcinated at different temperatures

表 2 不同煅烧温度得到的试样对 200 ~ 2500 nm 波长范围光线的积分平均反射率及吸收率

Tab. 2 The average intergral reflectance and absorbance of  $\text{CuFeMnO}_4$  powders at 200 ~ 2500 nm wavelength range calculated at different temperatures

煅烧温度/°C	积分平均反射率/%	积分平均吸收率/%
600	13.291	86.709
700	11.661	88.339
800	5.078	94.922

### 3 结论

1) 以硝酸铜、硝酸铁和硝酸锰为原料, 以 EDTA 为络合剂在 600 ~ 800 °C 能合成单一物相的  $\text{CuFeMnO}_4$ 。随煅烧温度的升高, 试样的平均晶粒尺寸也随着增大。

2) 随着煅烧温度的升高,  $\text{CuFeMnO}_4$  尖晶石复合金属氧化物的积分平均吸收率也随着提高。当煅烧温度为 800 °C 时, 平均吸收率达 94.922%。

### 参考文献:

- [1] 王华林, 余锡宾.  $\text{FeMnCuO}_4$  复合氧化物的光热转换[J]. 太阳能学报, 1999, 21(1): 78-80.
- [2] Kaluza L, Surca-vuk A, Orel B, et al. Structural and IR spectroscopic analysis of sol-gel processed  $\text{CuFeMnO}_4$  spinel and  $\text{CuFeMnO}_4$ /silica films for solar absorbers [J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2001, 20(1): 61-83.
- [3] 雅菁, 徐明霞, 徐廷献, 等. 溶胶-凝胶技术在氧化物薄膜制备方面的应用[J]. 材料工程, 1996(5): 21-23.
- [4] Nejati M R, Fathollahi V, Asadi M K. Computer simulation of the optical properties of high-temperature cermet solar selective coatings[J]. Solar Energy, 2005, 78(2): 235-241.
- [5] Orel Z C, Gunde M K, Hutchins M G. Spectrally selective solar absorbers in different non-black colours[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2005, 85: 41-50.
- [6] 李镇祥, 赵剑曦. 溶胶-凝胶法制备太阳光谱选择性吸收薄膜的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(5): 762-768.
- [7] Zhang Haijun, Liu Zhichao, Ma Chengliang, et al. Complex permittivity, permeability, and microwave absorption of Zn- and Ti-substituted barium ferrite by citrate sol-gel process[J]. Mater Sci Eng, 2002, 96: 289-290.
- [8] 刘亮亮, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 煅烧温度对络合溶胶-凝胶法制备  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  微晶形貌及光催化性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2012(2): 354-358.
- [9] 张文杰, 毕非非, 孙欣, 等. 煅烧温度对溶胶-凝胶法制备钛酸锶性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2013(2): 23-27.
- [10] Wiegand S, Flege S, Baake O, et al. Effect of different calcination temperatures and post annealing on the properties of acetic acid based sol-gel ( $\text{Na}_0.5\text{K}_0.5$ ) $\text{NbO}_3$  (NKN) thin films[J]. J Mater Sci Technol, 2013, 29(2): 142-148.
- [11] 张文杰, 陈金奎, 王宏, 等. 煅烧温度对 In-TiO<sub>2</sub> 纳米材料光催化性能的影响[J]. 材料研究学报, 2012, 26(6): 561-566.
- [12] 王志勇, 彭超群, 王日初, 等. 煅烧工艺对氧化锌铝 (AZO) 粉体光学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2013, 28(2): 171-176.
- [13] 邹泽昌, 杨开怀, 陈忠士. PH 值对溶胶-凝胶法制备尖晶石金属氧化物  $\text{CuFeMnO}_4$  的影响[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(7): 1050-1054.
- [14] West A R. Solid State Chemistry and Its Applications[M]. New York: John Wiley & Sons, 1984.