

Zn²⁺、Cr³⁺掺杂对水热合成纳米 CoAl₂O₄ 尖晶石色料的影响

陈云霞^{1,2}, 胡琪¹, 曹春娥¹, 卢希龙¹, 洪琛¹, 沈华荣¹

(1. 景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院, 景德镇 333403; 2. 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 景德镇 333001)

摘要: 以 CoCl₂·6H₂O、ZnCl₂、AlCl₃ 和 CrCl₃·6H₂O 为原料, 采用水热法合成了 CoAl₂O₄(AB₂O₄)尖晶石型纳米钴蓝色料. 采用色度分析、X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)以及高分辨透射电镜(HRTEM)等研究了 A 位掺杂 Zn²⁺ 和 B 位掺杂 Cr³⁺ 时不同掺杂量以及不同水热合成温度对样品呈色、晶相组成及 CoAl₂O₄ 尖晶石的晶粒大小、发育程度和晶面间距的影响. 结果表明, 掺杂 Zn²⁺、Cr³⁺ 所得固溶体型钴蓝色料晶粒发育均不完整, 颗粒较于相同水热条件下获得的未掺杂样品更细小. A 位掺杂 Zn²⁺ 可降低 CoAl₂O₄ 色料的合成温度, 在 230℃ 便能制得呈色较佳的 Co_{0.95}Zn_{0.05}Al₂O₄ 钴蓝色料. 随着 Zn²⁺ 掺杂量的增加, 合成产物由蓝色转为绿色, 且呈色逐渐变浅. B 位 Cr³⁺ 掺杂则随着掺杂量的增加, 产物从蓝色逐步转为绿色, 但呈色逐渐变深. 就两者相比较, A 位掺杂 Zn²⁺ 更有利于色料明度值的提高而呈色鲜亮.

关键词: CoAl₂O₄ 尖晶石; 色料; Zn²⁺、Cr³⁺ 掺杂; 固溶体

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effects of Zn²⁺ and Cr³⁺ Doping on Nano-sized CoAl₂O₄ Spinel Pigments by Hydrothermal Processing

CHEN Yun-Xia^{1,2}, HU Qi¹, CAO Chun-E¹, LU Xi-Long¹, HONG Chen¹, SHEN Hua-Rong¹

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China; 2. Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: Nanosized spinel type cobalt blue pigments of CoAl₂O₄(AB₂O₄) were hydrothermally synthesized using CoCl₂·6H₂O, ZnCl₂, AlCl₃ and CrCl₃·6H₂O as raw materials. Colorimetric analysis, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and High resolution transmission electron microscope(HRTEM) were employed to investigate the effects of various amounts of Zn²⁺ doping at A site and Cr³⁺ doping at B site and various hydrothermal temperatures on the coloration, crystal phase compositions, crystal size and interplanar spacing of the CoAl₂O₄ spinels. The results indicated that Zn²⁺ and Cr³⁺ doping cause incomplete crystal growth and result in smaller particles than that of undoped spinels obtained at the same hydrothermal conditions. Zn²⁺ doping at A site lowered the synthesis temperature of the spinel crystalline colorants. Co_{0.95}Zn_{0.05}Al₂O₄ pigments with good coloration were obtained at 230℃. The hues of the as-prepared pigments changed from blue to green with increased amount of Zn²⁺ doping, and the coloration of samples became lighter. Similarly, the hues of the pigments also changed from blue to green with increasing the amount of Cr³⁺, but the coloration became deeper. Zn²⁺ doped spinels are of better coloration than that of Cr³⁺ doped.

Key words: CoAl₂O₄; pigments; Zn²⁺ and Cr³⁺ doping; solid solution

收稿日期: 2012-02-02; 收到修改稿日期: 2012-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(50862003) National Natural Science Foundation of China (50862003)

作者简介: 陈云霞(1976-), 女, 博士. 副教授. E-mail: yx_clouds@126.com

通讯作者: 曹春娥, 教授. E-mail: tyccce@163.com

陶瓷钴蓝色料通常指尖晶石型铝酸钴(CoAl_2O_4), Co^{2+} 占据的四面体空间称为 A 位, Al^{3+} 占据的八面体空间称为 B 位^[1-2]. 分别在 A 位和 B 位掺杂半径相近的金属离子, 改变 Co^{2+} 离子的配位状态, 便会使钴蓝色料色相发生变化, 这样可制备一系列改性的固溶体型钴蓝色料, 扩大其应用范围, 并能有效降低成本和减少钴的毒害^[3-6]. Chen 等^[1]用水热法在 245℃ 保温 24 h 成功制备了纳米 CoAl_2O_4 尖晶石型钴蓝色料. Visinescu 等^[5]运用溶胶-凝胶法预先制备了 Co、Zn、Al 金属离子聚集的凝胶前驱体, 并在 800℃ 煅烧获得了形貌和尺寸均一的尖晶石结构 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim 0.6$) 色料. 而 Ianos 等^[6]在 300℃ 燃烧合成了薄片状 $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0.1\sim 0.3$) 蓝色料.

本课题组前期研究了水热合成温度与保温时间对 CoAl_2O_4 色料性能的影响, 制备出呈色良好的尖晶石型纳米钴蓝色料^[7]. 在此基础上, 本工作进一步采用水热法分别制备了晶体发育好、形貌规整的 A 位掺杂 Zn^{2+} 和 B 位掺杂 Cr^{3+} 的固溶体型 CoAl_2O_4 尖晶石钴蓝色料, 研究了不同掺杂量以及不同水热培育温度对样品的呈色、晶相组成及显微形貌的影响.

1 实验

分别称取一定量分析纯 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 两者摩尔比为 1:2, 然后溶于 30 mL 的蒸馏水中, 在不断搅拌的条件下逐滴加入 3 mol/L 的 NaOH 溶液, 直至沉淀完全, 获得前驱体悬浮液, 按填充度 70% 并控制 Co^{2+} 的浓度为 0.15 mol/L、 Al^{3+} 浓度 0.3 mol/L 放入 100 mL 的反应釜内, 在 245℃ 保温 20 h 合成 CoAl_2O_4 色料. 反应结束后, 产物经去离子水洗涤至 pH=7, 然后在 80℃ 烘干后得到 CoAl_2O_4 色料粉体.

在上述条件下, 加入适量 ZnCl_2 部分取代 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 研究在 CoAl_2O_4 尖晶石结构中 A 位掺杂 Zn^{2+} 对 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 型固溶体钴蓝色料合成的影响, x 值分别为 0、0.05、0.1、0.2 和 0.5. 控制反应温度分别为 215℃、230℃ 和 245℃, 探讨反应温度对 $\text{Co}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$ 色料合成的影响. 另一组实验加入 $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 部分取代 AlCl_3 , 探讨 B 位掺杂 Cr^{3+} 对 $\text{CoAl}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ 固溶体钴蓝色料的影响, y 值分别为 0、0.1 和 0.2.

采用德国 Bruker D8 Advance X 射线粉末衍射仪进行样品的物相分析, 用日本电子 JEM-2010 透射电镜观察合成产物显微形貌与颗粒大小, 用北京康光仪器有限公司的 WSO-3A 型色度仪测定样品的

色度值.

2 结果与分析

2.1 不同 Zn^{2+} 掺杂量对 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 合成的影响

经 245℃ 保温 20 h 获得的不同 Zn^{2+} 掺杂量样品的色度值测试结果如表 1 所示. 由表 1 可知, 随着 Zn^{2+} 掺杂量的增加, 产物的 L^* 值(明度)先减小后增大, 表明样品呈色先变深再变浅; $-a^*$ 值(绿色度)也是先减小后增大, $x=0.05$ 时最小, 表明绿色调最浅, 随着 x 值的继续增大, 样品绿色调逐渐加深. 样品 $-b^*$ 值(蓝色度)在 $x=0.05$ 时最大, 表明样品蓝色调最深, 随着 x 值继续增大, 蓝色调逐渐减弱. 总之, $x=0.05$ 样品的 L^* 、 $-a^*$ 值最小, $-b^*$ 值最大, 蓝色调最深, 即 A 位掺杂 Zn^{2+} 时 x 值为 0.05 样品蓝色调呈色最佳. 这主要是因为加入 Zn^{2+} 形成固溶体后, 由于 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 半径的微弱差异引起晶格畸变, 导致 Co^{2+} 光学性质变化^[8], 而 Co^{2+} 又是发色离子, 最终影响到 CoAl_2O_4 对可见光的反射性能. 从置换固溶体理论分析, Zn^{2+} 半径与 Co^{2+} 半径差别小于 15%, 电价相等, 能形成无限固溶体. 当固溶度较小时, 如 $x=0.05$ 和 0.1 时, 晶格畸变程度不大, Co^{2+} 的 3d 轨道分裂引起的发色效果不会受到大的影响, CoAl_2O_4 的色调基本不会改变. 但是随着掺杂量增加, 固溶度提高, $x>0.1$ 时, Co^{2+} 的 3d 轨道分裂能增大至一定程度, 影响 CoAl_2O_4 的色调.

图 1 为不同 Zn^{2+} 掺杂量样品的 XRD 图谱. 由图 1 可知, 不同 Zn^{2+} 掺杂量所得产物均存在明显的 CoAl_2O_4 尖晶石的特征衍射峰(JCPDS 44-0160). 随着 x 值增大, 尤其当 $x=0.2$ 和 $x=0.5$ 时, 衍射峰强度减弱且峰形明显宽化, 这是由于掺杂导致的晶格畸变以及水热产物晶化程度减弱、颗粒尺寸减小所致. 由于 Zn^{2+} 在四配位时半径为 0.060 nm, 与处于 CoAl_2O_4 结构 A 位高自旋态的 Co^{2+} 有效离子半径 0.058 nm 非常接近^[9-10], 故而 Zn^{2+} 进入 CoAl_2O_4 四

表 1 不同 Zn^{2+} 掺杂量 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 样品的色度测试结果
Table 1 Colorimetric results of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ samples with different Zn^{2+} doping amounts

x	L^*	a^*	b^*
0	41.10	-8.58	-28.46
0.05	31.40	-7.54	-29.54
0.10	32.72	-8.41	-25.44
0.20	33.14	-14.70	-19.73
0.50	47.03	-16.70	-11.74

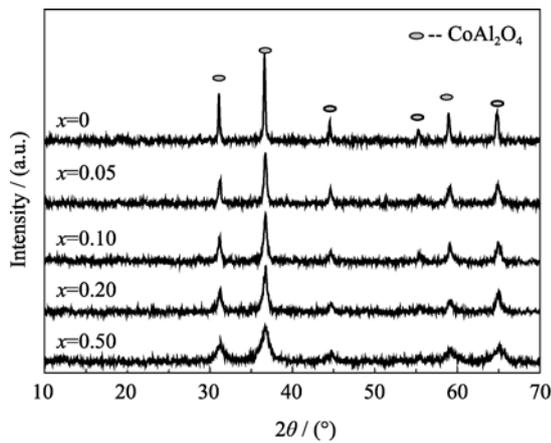


图 1 不同 Zn^{2+} 掺杂量 $Co_{1-x}Zn_xAl_2O_4$ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $Co_{1-x}Zn_xAl_2O_4$ samples with different Zn^{2+} doping amounts

面体间隙置换 Co^{2+} 所导致的晶格畸变度较小。

图 2 是 $x=0.05$ 时水热产物 $Co_{0.95}Zn_{0.05}Al_2O_4$ 的 TEM 照片, 可以看出, 由于掺杂 Zn^{2+} 引起晶格缺陷, 使得不少晶粒发育不太完整(如图 2(a)), 且与前期相同水热条件下合成的未掺杂的 $CoAl_2O_4$ 色料颗粒^[7]相比, 掺杂样品粒径要更小一些, 多为 50 nm 左右. 这表明 Zn^{2+} 的引入使得分子更加活跃, 析出的晶核更多, 因此在同样的条件下颗粒就更加细小. 由图 2(c)得到晶粒的 $d_{(111)}$ 为 0.5000 nm, 而未掺杂 $CoAl_2O_4$ 的 $d_{(111)}$ 值为 0.4679 nm^[7], 这是因为 Zn^{2+} 半径略大于 Co^{2+} , Zn^{2+} 进入四面体部分代替 Co^{2+} 后使得晶面间距增加所致.

2.2 不同反应温度对 $Co_{0.95}Zn_{0.05}Al_2O_4$ 色料的影响

不同温度水热合成 $Co_{0.95}Zn_{0.05}Al_2O_4$ 色料的色度和 XRD 图谱分别如表 2 和图 3 所示. 在水热合成钴蓝色料过程中加入 Zn^{2+} 是引进晶种的过程, 因为 $ZnAl_2O_4$ 的水热合成温度是 155℃^[11], 在此温度下合成的 $ZnAl_2O_4$ 即作为晶种, 诱导 $CoAl_2O_4$ 在较低的温度下合成. 从图 3 可知, 在 230℃ 和 245℃ 时,

都得到单一的 $CoAl_2O_4$ 衍射峰; 但在 215℃ 时, 除 $CoAl_2O_4$ 衍射峰外, 还有钴铝氢氧化物($Co-Al-LDHs$)和 $\gamma-AlO(OH)$ 的衍射峰. 说明 A 位掺杂 Zn^{2+} 通过晶种作用, 可适当降低 $CoAl_2O_4$ 色料的合成温度. 从表 2 中还可以看出, 245℃ 和 230℃ 合成的样品 L^* 、 a^* 、 b^* 值比较接近, 而 215℃ 合成的样品肉眼观察有点偏绿色.

2.3 不同 Cr^{3+} 掺杂量对 $CoAl_{2-y}Cr_yO_4$ 合成的影响

经 245℃ 保温 20 h 合成的不同 Cr^{3+} 掺杂量样品的色度值测试结果如表 3 所示, XRD 和 TEM 结果分别见图 4 和图 5. 由表 3 可知, 随着 Cr^{3+} 掺杂量的增加, 产物的 L^* 值(明度)和 $-b^*$ 值不断减小, $-a^*$ 值不断增大, 说明产物从蓝色逐步转为绿色, 并且颜色逐渐变深. 这主要是由于 Cr^{3+} 自身是发绿色, 随着 Cr^{3+} 掺杂量的增加, 样品的颜色也逐步呈现绿色. 由图 4 可知, 当 $y=0.1$ 时, 有明显的 $CoAl_2O_4$ 衍射峰存在, 当 $y=0.2$, 衍射峰宽化, 产物粒径减小.

图 5 是 $CoAl_{1.9}Cr_{0.1}O_4$ 样品的 TEM 照片及其高分辨晶格图像. 由图 5(a)可以看出, 同 Zn^{2+} 掺杂一样, 由于掺杂 Cr^{3+} 引起晶格缺陷, 使得晶粒发育不完整, 粒径也更细小. Al^{3+} 在六配位时半径为 0.054 nm, Cr^{3+} 半径为 0.062 nm, 它们半径的差值大于 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 半径的差值, 晶格畸变程度更高, 所以 $CoAl_{2-y}Cr_yO_4$ 系统产物的晶格畸变程度比 $Co_{1-x}Zn_xAl_2O_4$ 系统产物的大, 且 Cr^{3+} 掺杂量 $y=0.2$

表 2 不同温度合成 $Co_{0.95}Zn_{0.05}Al_2O_4$ 色料的色度测试结果
Table 2 Colorimetric results of $Co_{0.95}Zn_{0.05}Al_2O_4$ samples synthesized at various temperatures

Temperature/°C	L^*	a^*	b^*
245	32.72	-8.41	-25.44
230	33.86	-12.96	-24.26
215	30.50	-15.50	-21.53

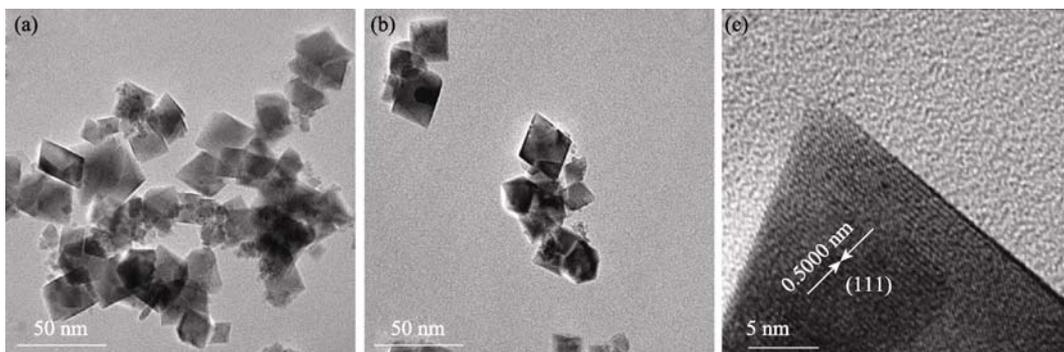


图 2 $Co_{0.95}Zn_{0.05}Al_2O_4$ 样品 TEM (a)、(b) 及 HRTEM 照片(c)
Fig. 2 TEM (a), (b) and HRTEM (c) images of $Co_{0.95}Zn_{0.05}Al_2O_4$ samples

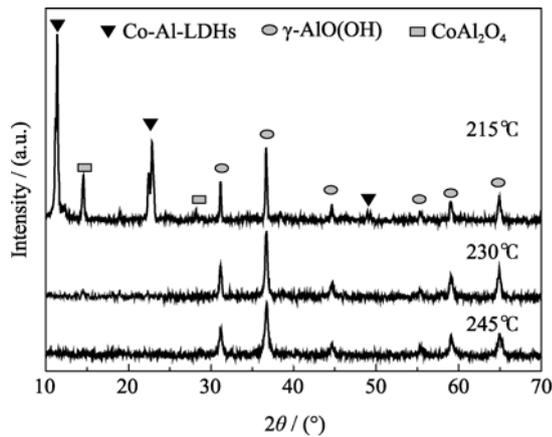


图3 不同温度水热合成 $\text{Co}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$ 产物的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of $\text{Co}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$ samples synthesized at different temperatures

表 3 不同 Cr^{3+} 掺杂量 $\text{CoAl}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ 的色度测试结果
Table 3 Colorimetric results of $\text{CoAl}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ samples with different Cr^{3+} doping amounts

y	L^*	a^*	b^*
0	41.1	-8.58	-28.46
0.1	33.74	-11.49	-24.69
0.2	29.89	-14.41	-8.12

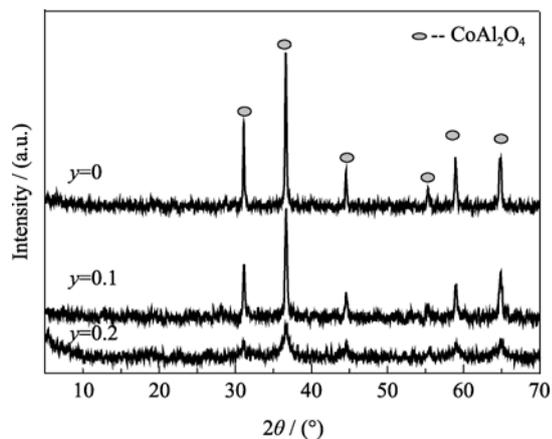


图4 不同 Cr^{3+} 掺杂量 $\text{CoAl}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ 样品的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of $\text{CoAl}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ samples with different Cr^{3+} doping amounts

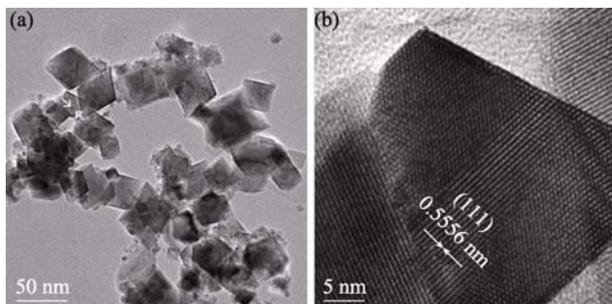


图5 $\text{CoAl}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 样品的(a)TEM 与(b)HRTEM 照片
Fig. 5 TEM (a) and HRTEM (b) images of $\text{CoAl}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ samples

时, XRD 图谱中尖晶石的特征衍射峰强度显著降低, 峰形明显宽化. 图 5(b)测出 $\text{CoAl}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ 的 $d_{(111)}$ 为 0.5556 nm, 明显大于未掺杂 CoAl_2O_4 晶体的(111)面间距值 0.4679 nm^[7], 这是因为 Cr^{3+} 半径明显大于 Al^{3+} , Cr^{3+} 掺杂后部分代替 Al^{3+} 使得晶面间距增加.

3 结论

在 CoAl_2O_4 尖晶石结构中 A 位和 B 位分别掺杂 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} , 由于离子协同作用以及晶格畸变等原因, 所得固溶体型钴蓝色料晶粒发育均没有未掺杂样品好, 晶粒发育不完全, 颗粒更细小. 掺杂抑制了 CoAl_2O_4 尖晶石晶粒的生长. A 位掺杂 Zn^{2+} 一定程度内降低了 CoAl_2O_4 尖晶石色料的合成温度, 且随着 Zn^{2+} 掺杂量的增加, 合成产物由蓝色转为绿色, 且呈色逐渐变浅. B 位 Cr^{3+} 掺杂则随着掺杂量的增加, 产物从蓝色逐步转为绿色, 但样品呈色逐渐变深. 就两者相比较, A 位掺杂 Zn^{2+} 样品的呈色更佳.

参考文献:

- [1] CHEN Zhi-Zhan, SHI Er-Wei, LI Wen-Jun, *et al.* Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized CoAl_2O_4 pigment. *Material Letters*, 2002, **55**(5): 281–284.
- [2] Nakatsuka A, Ikeda Y, Yamasaki Y, *et al.* Cation distribution and bond lengths in CoAl_2O_4 spinel. *Solid State Communications*, 2003, **128**(2/3): 85–90.
- [3] LU Xi-Long, HU Qi, YU Feng, *et al.* Structure, properties and development trends of ceramic cobalt blue pigments. *Materials Review*, 2010, **24**(8): 56–59.
- [4] Tripathi P, Srivastava S. Mechanism to combat cobalt toxicity in cobalt resistant mutants of *Aspergillus nidulans*. *Indian J. Microbiol.*, 2007, **47**(4):336.
- [5] Visinescu D, Paraschiv C, Ianculescu A, *et al.* The environmentally benign synthesis of nanosized $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ blue pigments. *Dyes and Pigments*, 2010, **87**(2): 125–131.
- [6] Ianos R, Lazău M, Barvinschi P. Synthesis of $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ blue pigments via combustion. *Advanced Powder Technology*, 2000, **22**(3): 396–400.
- [7] HU Qi, CAO Chun-E, CHEN Yun-Xia, *et al.* Effect of hydrothermal temperature and time on the properties of CoAl_2O_4 colorants. *Materials Engineering*, 2010(S2): 366–369.
- [8] YAN Guo-Jie, ZHANG Jin-Chao, CHUN Sheng-Li, *et al.* Research on complex cobalt blue pigments. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2000, **3**: 17–20.
- [9] Maljuk A, Tsurkan V, Zestrea V, *et al.* Floating-zone growth of large high-quality CoAl_2O_4 single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**(16): 3997–4000.
- [10] Weast R C. Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition. U. S. A, P. F-197.
- [11] CHEN Zhi-Zhan, SHI Er-Wei, ZHENG Yan-Qing, *et al.* Hydrothermal synthesis of nanosized CoAl_2O_4 on ZnAl_2O_4 seed crystal-lites. *Communications of the American Ceramic Society*, 2003, **86**(6): 1058–1060.