

南京航空航天大学 论文集

(二〇一〇年) 第30册

材料科学与技术学院

(第4分册)

南京航空航天大学科技部编

二〇一一年五月

材料科学与技术学院

062~063

南京航空航天大学

论文集

(二〇一〇年) 共 四 册

(第四分册)

材料科学与技术学院

南京航空航天大学科技部

二〇一〇年三月

材料科学与技术学院

061 系

062 系

063 系

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
219	童 鹏 李 澄 李 恒 徐国跃	硕士 教授 硕士 教授	062 062 062 062	EDTA溶胶-凝胶法制备LSGM8282和LSGMF5及其性能比较	材料导报	2010. 24. 14	
220	李 恒 李 澄 王加余	硕士 教授 博士	062 062 062	含碳纳米管有机-无机复合涂层的制备与防护性能	复合材料学报	2010. 27. 6	
221	陈赛珊 李 澄	硕士 教授	062 062	EDTA 络 合 溶 胶 - 凝 胶 法 制 备 Ca3Co409粉体	材料开发与应用	2010. 25. 3	
222	王兆威 薛建军 孔令国 杨 慧	硕士 教授 硕士 硕士	062 062 062 062	单阳膜氧化降解乐果废水及动力学分析	水处理技术	2010. 36. 12	
223	陈玉兰 薛建军 何娉婷 陶 杰 孔令国 王兆威	硕士 教授 讲师 教授 硕士 硕士	062 062 062 062 062 062	噻唑蓝试验 (MTT) 法评价纳米TiO2的细胞毒性	环境化学	2010. 29. 6	
224	黄现礼 宋 英 王福平 张 峨	讲师 正高 正高 讲师	062 外单位 外单位 外单位	Tailoring the dielectric properties of BaTi409 microwave dielectric ceramics by addition of Sm203	Journal of Ceramic Society of Japan	2010, 118, 12. pp1135	pap er
225	黄现礼 吕 俊 李朝升 邹志刚	讲师 工程师 副教授 教授	062 外单位 外单位 外单位	Electronic Structure and Visible-light-driven Photocatalytic Performance of Cd2SnO4	Journal of Alloys and Compounds	2010, 41, 2. pp341	pap er
226	邱建辉 徐雷雷 徐方圆	副高 硕士 硕士	062 062 062	丙烯酸酯改性明胶古墨锭修复胶的试研究验	文物保护与考古科学	2010. 22. 2	
227	徐雷雷 邱建辉 陈国清	硕士 高工 高级	062 062 外单位	改性三元乙丙胶液对纸质文物保护的应用研究	中国造纸	2010. 29. 10	
228	崔益华 陶 杰 Noruzia an B Cheung M Lee S	正高 正高 正高 正高 正高	062 061 外单位 外单位 外单位	DSC analysis and mechanical properties of wood-plastic composites	Journal of Reinforced Plaaastic and Composites	2010. 29. 2	
229	崔益华 王鑫鑫 李之琦 陶 杰	正高 硕士 硕士 正高	062 062 061 061	Fabrication and Properties of Nano-ZnO/Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites	Journal of Vinyl and Additive Technology	2010. 16. 3	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物、会议名称	年、卷、期	类别
230	徐琪 崔益华 王鑫鑫 夏忠珍 韩琛 汪家宝	硕士 正高 硕士 硕士 工程师 工程师	062 062 062 062 外单位 外单位	Fabrication on Wood Fiber Reinforced Recycled Polypropylene Composites and Their Moisture Absorption Properties	Journal of Vinyl and Additive Technology	2010. 16. 1	
231	王鑫鑫 崔益华 徐琪 谢博 李伟	硕士 正高 硕士 硕士 学士	062 062 062 061 061	Effects of Alkali and Silane Treatment on the Mechanical Properties of Jute Fiber Reinforced Recycled Polypropylene Composites	Journal of Vinyl and Additive Technology	2010. 16. 3	
232	金欣 崔益华 韩琛 汪家宝 任晓倩	硕士 正高 工程师 工程师 学士	062 062 外单位 外单位 062	Preparation and Properties of Polyurethane-coated Talcum/PP Composites Materials	Journal of Vinyl and Additive Technology	2010. 16. 1	
233	沈峰 崔益华 金欣 陆婷 罗志毅 金嘉铭	硕士 正高 硕士 工程师 工程师 工程师	062 062 062 外单位 外单位 外单位	酸和碱催化制备二氧化硅溶胶及其稳定性	化学研究	2010. 21. 1	
234	沈峰 杨阳 汪家宝 韩琛 沈玉海	硕士 学士 工程师 工程师 工程师	062 062 外单位 外单位 外单位	苯乙烯共聚物改性 ABS 树脂的耐热性能研究	工程塑料应用	2010. 38. 1	
235	李月琴 徐慧华 陶弦	博士 博士 博士	062 062 062	Synthesis and photoluminescent properties of doped ternary $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{NPPD})_3\cdot\text{DPQ}$ complexes	Journal of rare earths	2010. 28. 5	
236	沈应中 李月琴 陶弦 徐慧华	正高 博士 博士 博士	062 062 062 062	Preparation, characterization and infrared emissivity study of Ce-doped ZnO films	Journal of rare earths	2010. 28. 3	
237	陶弦 冯猛 姜丽娜 沈应中	博士 硕士 硕士 教授	062 062 062 062	Synthesis and characterization of organophosphine/phosphite stabilized silver(I) complexes bearing 2-acetyl-1,3-indandione ligand, crystal structure of $[\text{Ph}_3\text{P}_2\text{AgCl}_{11}\text{H}_7\text{O}_3]$	Polyhedron	2010. 29. 6	
238	李月琴 陶弦 徐慧华	博士 博士 博士	062 062 062	3', 4', 5' 三氟联苯-4-硼酸的合成及表征	化学试剂	2010. 32. 5	
239	郑顺兴 李金焕	中级 副教授	062 062	Inorganic-organic solgel hybrid coatings for corrosion protection of metals	Journal of Sol-Gel Science and Technology	2010. 54	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物、会议名称	年、卷、期	类别
240	胡晓丹 张海黔 周小虎	讲师 教授 硕士	062 063 062	共沉淀- γ 辐射合成 Fe_3O_4 纳米晶体	江 苏 大 学 学 报 (自然科学版)	2010. 31 (6)	
241	喻 敏 林明灯 韩成燕 朱 荔 李朝军 姚小泉	硕士 硕士 硕士 中级 正高 正高	062 062 062 外单位 外单位 062	Ligand-Promoted Reaction on Silver Nanoparticles:Phosphine-Promoted, Silver Nanoparticle-Catalyzed Cyclization of 2-(1-Hydroxy-3-Arylprop-2-ynyl)Phenols	Tetrahedron Letters	2010. 51. 51	
242	张 防 郝 亮 付清宾 张校刚	中级 硕士 硕士 教授	062 062 062 062	Co_3O_4 纳米片的制备及其电化学电容性能	无 机 化 学 学 报	2010. 26. 5	
243	谭淑娟 李 磊 张志炳 王振莹	副教授 副教授 教授 学士	062 外单位 外单位 外单位	The influence of support layer structure on mass transfer in pervaporation of Composite PDMS - PSF membranes	Chemical Engineering Journal	2010. 157	
244	王永文 郑明波 吕洪岭 冯少卿 姬广斌 曹洁明	硕士 博士 博士 硕士 教授 教授	062 062 062 062 062 062	Template Synthesis of Carbon Nanofibers Containing Linear Mesocage Arrays	NANOSCALE RESEARCH LETTERS	2010. 5. 6	
245	杜庆来 郑明波 张立逢 王永文 陈金花 薛露平 戴伟杰 姬广斌 曹洁明	硕士 博士 硕士 硕士 硕士 硕士 硕士 教授 教授	062 062 062 062 062 062 062 062 062	Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors	Electrochimica Acta	2010. 55. 12	
246	王树乔 曹洁明 郑明波	硕士 教授 博士	062 062 062	P123 / Mg^{2+} 水溶液中 CaCO_3 结晶及形貌的调控研究	山西化工	2010. 30. 1	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物、会议名称	年、卷、期	类别
247	薛露平 郑明波 沈辰飞 吕洪岭 李念武 潘力佳 曹洁明	硕士 博士 学士 博士 博士 教授 教授	062 外单位 062 062 062 外单位 062	微波固相剥离法制备功能化石墨烯及其电化学电容性能研究	无机化学学报	2010. 26. 8	
248	杜庆来 张立逢 郑明波 曹洁明 王少刚	硕士 硕士 博士 教授 教授	062 062 062 062 062	功能型单层石墨烯的热剥离法制备及其超电容性能	化学研究	2010. 21. 3	
249	陈金花 郑明波 陈勇平 刘劲松 姬广斌 曹洁明	硕士 博士 硕士 讲师 教授 教授	062 062 062 062 062 062	利用淀粉制备碳保护金属 Ni、Co 纳米粒子	化工学报	2010. 61. 1	
250	戴伟杰 郑明波 赵 宇 廖书田 姬广斌 曹洁明	硕士 博士 硕士 硕士 教授 教授	062 062 062 062 062 062	Template Synthesis of Three-Dimensional Cubic Ordered Mesoporous Carbon With Tunable Pore Sizes	NANOSCALE RESEARCH LETTERS	2010. 5. 1	
251	王永文 郑明波 曹 睿 曹洁明 姬广斌 陶 杰	硕士 博士 硕士 教授 教授 教授	062 062 062 062 062 062	介孔碳纳米纤维制备与超电容性能研究	电化学	2010. 16. 2	
252	何 卫 康永印 李志林 张校刚 邹志青 杨 辉	博士 中级 中级 教授 中级 教授	062 外单位 外单位 062 外单位 外单位	Pt-Decorated Pd/C Catalysts for Methanol-Tolerant Oxygen Reduction	ECS Transcations	2010. 28. 8	
253	蒋建伟 张校刚 苏凌浩 章罗江 张 方	硕士 教授 硕士 硕士 硕士	062 062 062 062 062	层板金属离子不同的钴基双氢氧化物制备及其电化学性能	无机化学学报	2010. 26. 9	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
254	何卫 刘娟英 乔永进 邹志青 张校刚 杨辉	博士 中级 中级 中级 教授 教授	062 外单位 外单位 外单位 062 外单位	Simple preparation of PdPt nanoalloy catalysts for methanol-tolerant oxygen reduction	Journal of Power Sources	2010. 195 . 4	
255	朱翔 郝亮 张校刚 申来法 蒋建伟 薛瑞丽	硕士 硕士 教授 教授 中级 中级	062 062 062 062 外单位 外单位	氧化石墨修饰制备 Sn/C 复合材料及其嵌锂性质	功能材料	2010. 41	
256	薛瑞丽 孙志鹏 苏凌浩 张校刚	硕士 硕士 硕士 教授	062 062 062 062	Large-scale Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition Using a Co-based Catalyst from Layered Double Hydroxides	CATALYSIS LETTERS	2010. 135 . 3-4	
257	申来法 原长洲 骆宏均 张校刚 徐科 夏永姚	博士 硕士 硕士 教授 硕士 教授	062 062 062 062 062 外单位	Facile synthesis of hierarchically porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres for high rate lithium ion batteries	Journal of Materials Chemistry	2010. 20. 33	
258	张方 原长洲 张校刚 章罗江 徐科	硕士 副教授 教授 硕士 硕士	062 外单位 062 062 062	5-磺基水杨酸辅助水热法制备 Co-Ni 层状双氢氧化物及其超电容性能	物理化学学报	2010. 26. 12	
259	韩永芹 郝亮 张校刚	博士后 硕士 教授	062 062 062	Preparation and electrochemical performances of graphite oxide/polypyrrole composites	Synthetic Metals	2010. 160 . 21-22	
260	高博 郝亮 傅清宾 苏凌浩 原长洲 张校刚	博士 硕士 硕士 硕士 硕士 教授	062 062 062 062 062 062	Hydrothermal synthesis and electrochemical capacitance of $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ loaded on benzenesulfonic functionalized MWCNTs	Electrochimica Acta	2010. 55. 11	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物、会议名称	年、卷、期	类别
261	何 卫 陈 梅 邹志青 李志林 张校刚 杨 辉	博士 中级 中级 中级 教授 教授	062 外单位 外单位 外单位 062 外单位	Oxygen reduction on Pd ₃ Pt ₁ bimetallic nanoparticles highly loaded on different carbon supports	Applied Catalysis B:Environmental	2010. 97. 3-4	
262	高 博 傅清宾 苏林浩 原长洲 张校刚	博士 硕士 硕士 硕士 教授	062 062 062 062 062	Preparation and electrochemical properties of polyaniline doped with benzenesulfonic functionalized multi-walled carbon nanotubes	Electrochimica Acta	2010. 55. 7	
263	邱美连 王 玲 薛建军	硕士 高工 教授	062 062 062	超声-电凝聚除磷技术及动力学分析	环境科学学报	2010. 30	
264	孔令国 王 玲 薛建军	硕士 高工 教授	062 062 062	负载型三维粒子电极降解甲基橙模拟废水研究	中国环境科学	2010	
265	凌世盛 王 玲 薛建军	硕士 高工 教授	062 062 062	CdS/TiO ₂ 纳米管阵列的制备及其光电催化活性研究	功能材料	2010. 41	
266	周正东 Pascal Haigron Vincent Guillou	副高 副教授 博士	063 外单位 外单位	Virtual Reality Based Three-Dimensional Guide Wire Propagation Simulation for Endovascular Intervention	Transactions of Nanjing University of Aeronautics	2010. 27. 1	
267	周正东 Pascal Haigron Vincent Guilloux 罗立民	副高 副教授 博士 高级	063 外单位 外单位 外单位	三维血管介入手术模拟方法	东南大学学报	2010. 40. 2	
268	周正东 宋 威	副高 硕士	063 063	A Study Of Dose Calculation Based On Collapsed Cone Convolution Algorithm	在 2010 年 IEEE 2010 3 rd International Conference on BioMedical Engineering and Informatics	2010	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
269	单 卿 伍 健 许咨宋 薛 镇 胡 涛	中级 正高 正高 博士 副高	063 外单位 外单位 外单位 外单位	Simulation study of real-time monitor for BEPC-II luminosity	SCIENCE CHINA Technologic al Science	2010. 53. 5	
270	康斌 常树全 戴耀东 余德才 陈达	博士 讲师 教授 高级 院士	063 063 063 外单位 063	Cell response to carbon nanotubes: size-dependent intracellular uptake mechanism and subcellular fate	Small	2010. 6. 2 1	
271	张 瑜 戴耀东 李江苏 孙 浩 常树全	硕士 教授 硕士 硕士 讲师	063 063 063 063 063	聚丙烯酸铅/环氧树脂辐射防护材料的制备及性能研究	高分子学报	2010. 1. 5	
272	李俊 孙浩 戴耀东	硕士 硕士 教授	063 063 063	Using gamma-radiation for drug releasing from MWNT vehicle	Chinese Physics Letters	2010. 27. 3	
273	孙浩 戴耀东 李江苏 张瑜 李俊	硕士 教授 硕士 硕士 硕士	063 063 063 063 063	多壁碳纳米管在硫酸溶液中的 γ 辐射剪切	材料导报	2010. 24. 7	
274	李江苏 戴耀东 张瑜 孙浩 常树全	硕士 教授 硕士 硕士 讲师	063 063 063 063 063	氧化铟/环氧树脂辐射防护材料的制备及性能研究	化工新型材 料	2010. 38. 5	
275	杨亮 郭古青	副教授 硕士	063 063	Structural origin of the high glass-forming ability in Gd doped bulk metallic glasses	Applied Physics Letters	2010. 97. 9	
276	杨亮 郭古青 蒋建中 陈连义 韦世豪	副教授 硕士 教授 博士 副教授	063 063 外单位 外单位 外单位	"Soft" atoms in Zr70Pd30 metal-metal amorphous alloy	Scripta Materialia	2010, 63, 8	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物. 会议名称	年、卷、期	类别
281	杨 亮 郭古青 陈连义 韦世豪 蒋建中 王晓东	副教授 硕士 博士 副教授 教授 副教授	063 063 外单位 外单位 外单位 外单位	Atomic structure in Al-doped multicomponent bulk metallic glass	Scripta Materialia	2010, 63, 8	
282	杨 亮 郭古青 张国庆 陈连义	副教授 硕士 副教授 博士	063 063 外单位 外单位	Structural origin of the high glass-forming ability in Y-doped bulk metallic glasses	Journal of Materials Research	2010, 25, 9	
283	杨 亮 郭古青	副教授 硕士	063 063	Preferred clusters in metallic glasses	Chinese Physics B	2010, 19, 12	
284	刘云鹏 汤晓斌 谢芹 陈飞达 耿长冉 陈达	博士 讲师 硕士 硕士 硕士 教授	063 063 外单位 063 063 063	质子放疗过程中射束与人眼体作用的蒙特卡罗模拟计算	原子能科学技术	2010. 44. S1	
285	刘士中, 窦 辉, 付召龙	硕士 副教授 硕士	061 061 061	聚3-(4-氟苯) 噻吩与偶联剂改性 RuO ₂ 复合材料的制备	功能材料	2010, 3, 390	
286	卢小琳 兰文改 张洪波 骆菁菁	硕士 副教授 硕士 硕士	060 外单位 外单位 外单位	氧化镁水化产物的微观结构特点表征	河海大学学报	2010. 38. 5	

EDTA 络合溶胶-凝胶法制备 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 粉体

陈赛珊, 李 澄

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016)

摘 要: 钴基氧化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 是一种新型的中高温热电材料。本文以金属醋酸盐和乙二胺四乙酸 (EDTA) 为原料, 利用 EDTA 络合溶胶-凝胶法制备了 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 粉体, 通过 X 射线衍射 (XRD)、热重-差示扫描量热分析 (TG-DSC)、傅利叶变换红外光谱 (FT-IR)、X 射线能谱仪 (EDX) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等手段对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 进行表征。实验结果表明, 干凝胶在 700-900℃ 条件下恒温煅烧 2h, 即可获得纯相 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 片状晶体, 其晶粒尺寸约为 1-2μm。

关键词: EDTA; 溶胶-凝胶法; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

中图分类号: TB44 **文献标识码:** A

近年来能源危机及环境污染的日益严重, 使得能直接实现热能和电能相互转换的热电材料成为了材料研究领域的热点。热电材料的性能通常用热电品质因子 Z 来衡量, 其 Z 值表示为: $Z = S^2 \sigma / \kappa$, 式中, S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热电率。 Z 值越大, 材料的热电性能越好。氧化物热电材料是近几年新兴的一个热电材料体系, 在中、高温区热电发电领域有很大应用潜力, 可用于废热发电等领域^[1]。近年来日本学者在对 NaCo_2O_4 的研究中发现其具有良好的热电性能, 这就打破了传统认为氧化物是绝缘体、电导率低、不适合应用于热电领域的观点^[2], 且与最成熟、应用最广的热电材料 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 等合金热电材料相比^[3-4], 氧化物热电材料具有不怕氧化、使用温度高、寿命长、制备简单等优点, 极具应用前景。

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 与 NaCo_2O_4 相似, 具有复杂的层状结构^[5], 它由岩盐型 Ca_3CoO_3 层和 CdI_2 型 CoO_2 层沿 C 轴叠堆而成, 载流子迁移可以在层内和层间进行, 层与层间的界面还有利于降低材料的热导率, 因此, 作为热电材料有很大的潜力。目前, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 热电材料的制备工艺大多采用传统的高温固相反应^[6-7], 该方法工艺简单, 容易实现大规模生产, 但缺点是需要较高的反应温度和较长的热处理时间, 且反应原料混合均匀程度有

限, 易导致非化学计量比、非均相以及不规则的颗粒形貌, 因此材料的性能以及反应的可控性还不甚理想^[8]。溶胶-凝胶法作为一种先进的制备手段, 已经在大量实验中体现出其优势, 它可使原料达到分子、原子级的均匀混合, 材料组分精确可控、合成相纯度高、热处理温度低, 时间缩短^[9-10]。柠檬酸是制备热电氧化物最常用的络合剂之一, EDTA 也是很好的络合剂。EDTA 能与大多数金属离子形成稳定的, 可以在碱性溶液中稳定存在的络合物。本文研究用 EDTA 络合溶胶-凝胶法制备 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 氧化物粉体, 并对制备过程和热分解机理进行了研究。

1 实验方法

1.1 材料的合成

实验采用分析纯 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、EDTA 为原料, 按照 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 中各元素的化学计量比称取各原料后进行混合, 以去离子水为溶剂, 不断搅拌使之完全溶解, 形成透明溶液。将适量 EDTA 溶入蒸馏水中, 加入适量氨水增加 EDTA 的溶解度。将上述溶液混合, 充分搅拌, 逐步加入氨水, 调节溶液 pH 值至 5-6, 于 70℃ 水浴下恒温蒸发溶液中过多的溶剂, 使其缓慢发生水解、缩聚反应, 形成具有

收稿日期: 2009-11-05

通讯作者: 李澄, 南京航空航天大学材料科学与技术学院。E-mail: licheng@nuaa.edu.cn

网状结构的溶胶。溶胶随后进一步转变为紫红色凝胶,在 100℃下烘干以形成蓬松的干凝胶。烘干后的干凝胶在 300℃预烧后放入箱式电阻炉中,于 800℃下煅烧 2h,使凝胶中的有机物彻底分解,进而晶化得到 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 材料。此外,为探讨煅烧温度对制备 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 晶体的影响,还制备了于 400 500 600 700 和 900℃下煅烧的样品,实验条件同上。

1.2 材料的表征

利用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的晶体结构进行分析 (阴极用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线,扫描范围 $5\sim 70^\circ$); TG-DSC 实验在德国 Netzsch 公司 STA449C 型差热分析仪上进行,测量范围为室温-1000℃,空气气氛,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 采用美国 Nicolet 公司 Nexus 670 型傅立叶变换红外光谱仪 (FT-R) 分析样品的红外吸收特性 (KBr 混合压片法制样,测定波数范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$); 样品的形貌利用日本 Hitachi 570 型扫描电镜 (SEM) 观察。样品观察前进行了喷金镀膜的处理方法以提高导电性,采用 682 型精密刻蚀镀膜仪 (Model 682 PECS) 进行喷金,镀膜条件为:镀膜左、右枪电流均为 100 μA ,镀膜电压为 6.0 kV,镀膜时间为 3 min 利用扫描电镜附带的 X 射线能谱仪 (EDX) 对样品的元素组分比例进行分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为干凝胶经不同温度煅烧后产物的 XRD 图谱。结果表明,干凝胶在 400℃、500℃和 600℃煅烧后的产物为 CaCO_3 和 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的混合物。700℃煅烧产物的所有衍射峰均为 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 晶体的特征峰,但晶粒发育还不完善。进一步分析表明,800℃煅烧产物仍为 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,没有其它杂相存在,同时与 700℃煅烧得到的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 晶体相比,衍射峰更为尖锐,表明随反应温度升高产物的晶化更为完整。当煅烧温度提高到 900℃时,产物中出现大量的 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 相,说明 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 发生了分解反应。从上述分析可知,当干凝胶的煅烧温度为 700~800℃,时间为 2h 时,可获得纯度较高的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 晶体。另外注意到,本文采用的烧结温度和所需时间要低于传统的固相反

应^[11],这是络合物溶胶-凝胶法制备复合氧化物的优势之一。

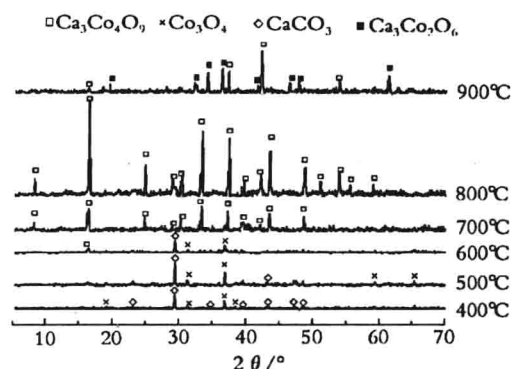


图 1 不同温度煅烧样品的 XRD 图谱

2.2 TG-DSC 分析

300℃预烧后样品的 TG-DSC 分析结果如图 2 所示。

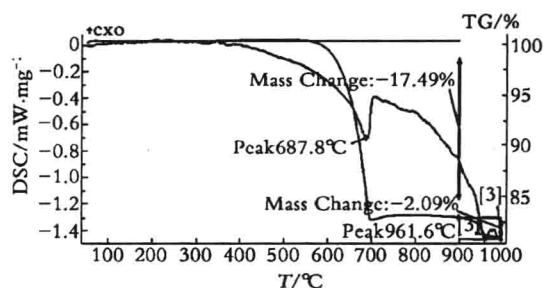


图 2 300℃预烧后样品的 TG-DSC 曲线

从 TG 曲线上可以看出,因为样品经过了 300℃预烧处理,所以 550℃之前没有明显的失重现象,表明干凝胶脱水、乙酸盐的分解均在 550℃之前完成。此外还可看出,经预烧处理的样品在 550~700℃之间存在一个明显的失重区,这主要是由 EDTA 配合物网状结构的分解所引起的,该分解过程也对应了 DSC 曲线在 687.8℃附近出现一个较大的吸热峰。同时,在 900~1000℃之间也可观察到一个微弱的失重区,与 DSC 曲线中于 961.6℃附近所出现的一个较小的放热峰相对应,根据上文的 XRD 分析可知,这主要是由于 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的分解为 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 所导致的。由 TG 曲线可以发现温度在 700~800℃之间,物质的质量基本不发生变化,表明此阶段为晶粒生长阶段,凝胶分解已达完毕, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 晶粒趋向长大,晶格内部的结构更加完善。因此将温度控制在 700~800℃可以得到纯度较高的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

粉体。

2.3 FT-IR 分析

图 3 为样品的 FT-IR 光谱。其中波数 3408 cm^{-1} 和 1631 cm^{-1} 分别为样品表面吸附水中 OH 键的伸缩振动和弯曲振动吸收峰^[12]; 在 1420 , 873 和 713 cm^{-1} 的吸收峰, 分别归属为 CaCO_3 的特征吸收峰; 波数 1075 cm^{-1} 处为 C-O 键的伸缩振动峰; 574 cm^{-1} 为 C-O-M 键的伸缩振动; 在 1631 cm^{-1} 出现的吸收带为 M-EDTA 的螯合物中已配位的 COO 的伸缩振动峰, 进一步证明干凝胶成分为 EDTA 的配合物。在经 800°C 煅烧后样品中并未发现 CaCO_3 以及有机基团的吸收峰, 同时出现了波数为 738 和 589 cm^{-1} 的吸收峰, 分别归属于 Ca-O 键和 Co-O 键的特征吸收峰^[13, 14]。结合上述其它手段的分析结果, 可推测有机物已完全分解, 目标产物已经形成。

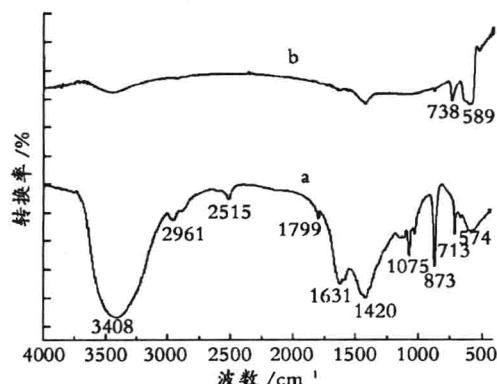


图 3 干凝胶 (a) 和经 800°C 煅烧 2h (b) 后样品的 FT-IR 光谱

2.4 能谱分析

图 4 为干凝胶 800°C 保温 2h 制得的样品的 EDX 图谱。为确定颗粒的组成, 利用扫描电镜对单个颗粒进行 EDX 分析, 结果如图 4 所示。从图中可以看出: 样品含有 Ca, Co 和 O 3 种元素; 根据测试数据显示其原子个数比为 19.21: 27.07: 53.71, 接近于 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的化学计量比 3: 4: 9。

2.5 形貌观察

图 5 为 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 样品在 700°C 和 800°C 处理后的 SEM 照片。从图中可以发现 700°C 时煅烧样品 (a 图) 已经形成微细的片状结构, 片与片之间的取向各不一样, 表现出各向异性, 各片间的交界处接触不紧密, 存有较多气孔, 这与烧结温

度过低有关。随着温度的升高, 晶粒的活性增强, 小晶粒趋向于与小晶粒结合形成大晶粒, 晶粒长大形成较大的片, 导致一部分气孔被排出。 800°C 煅烧样品 (b 图) 的片状结构更为明显, 分布更为均匀, 致密度更高, 晶体的粒径为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。

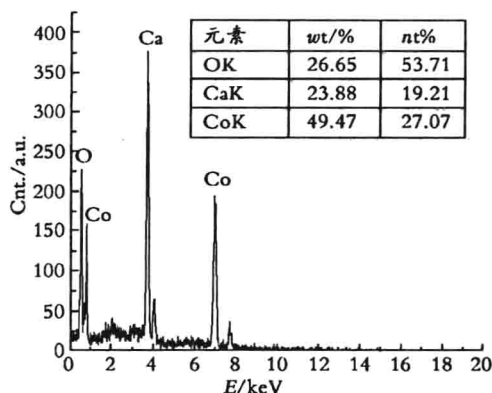


图 4 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 粉体的 EDX 图谱

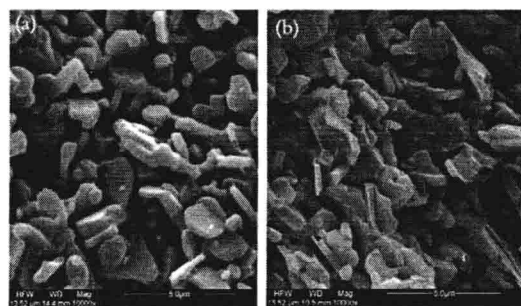


图 5 不同温度煅烧的样品的 SEM 照片

3 结论

(1) 利用溶胶凝胶法, 以金属乙酸盐为原料, EDTA 为络合剂, 制备了 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 粉体。干凝胶的热处理温度 700°C , 时间 2h 与传统的固相反应相比, 大大降低了热处理温度和时间;

(2) 通过 EDTA 溶胶-凝胶法制备的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 晶体, 其粒径为 $1\sim 2\mu\text{m}$;

(3) 通过 XRD、TG-DSC、FT-R、EDX 以及 SEM 等手段对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 晶体的微结构进行表征, 结果显示, 800°C 煅烧的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 样品的显微结构明显优化, 晶粒的片状结构明显, 分布均匀, 气孔较少, 致密度较高。

参考文献:

- [1] Venkatasubramanian R, Sivola E, Coppitts T, et al

- Thin film thermoelectric devices with high room-temperature figure of merit [J]. *Nature*, 2001, 413: 597 ~ 602.
- [2] Terasaki I, Saigo Y, Uchinokura K. Large thermoelectric power of NaCo_2O_4 single crystals [J]. *Phys Rev B*, 1997, 56: 12685 ~ 12687.
- [3] Chong D Y, Hong T, Brazis P, *et al*. CaSb_2Te_6 : A high performance thermoelectric material for low-temperature application [J]. *Science*, 2000, 287: 1024 ~ 1127.
- [4] 焦正宽, 汪壮兵. 热电材料新进展 [J]. *功能材料*, 2002, 33(2): 115 ~ 119.
- [5] Massaet A C, Michel C, Maignan A, *et al*. Misfit layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(1): 166 ~ 175.
- [6] Li S W, Funahashi R, Matsubara I *et al*. Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide materials $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ [J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 2424.
- [7] Xu G J, Funahashi R, Shikano M. High temperature transport properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{N}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ system [J]. *Solid State Communications*, 2002, 124: 73 ~ 76.
- [8] Li S W, Funahashi R, Matsubara I *et al*. Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide ceramics $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ($x = 0.0 \sim 1.0$) [J]. *Ceramics International*, 2001, 27: 321 ~ 324.
- [9] 李澄, 余桂郁, 杨南如. 由溶胶-凝胶法制备的 $\text{La}_2\text{Nd}_{0.6}$ 支撑透氧膜 [J]. *南京航空航天大学学报*, 2002, 34(3): 245 ~ 248.
- [10] 漆小玲. 溶胶-凝胶法制备 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 热电材料 [D]. 昆明理工大学, 2005.
- [11] 陈袁魁, 于占军, 朱教群. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 热电材料的固相制备及其分析 [J]. *春理工大学学报 (自然科学版)*, 2006, 29(4): 106 ~ 109.
- [12] Zhang Yan-feng, Zhang Jiu-xing, Lu Qing-mei. Rapid synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_5$ textured ceramics by coprecipitation method and spark plasma sintering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 399: 64 ~ 68.
- [13] Jiu Jiu-ting, GE Yue, LI Xian-ning, *et al*. Preparation of Co_3O_4 nanoparticles by a polymer combustion route [J]. *Mater Lett*, 2002, 54(4): 260 ~ 263.
- [14] GUAN Hong-yu, SHAO Chang-lu, WEN Shang-bin *et al*. A novel method for preparing Co_3O_4 nanofibers by using electrospun PVA / cobalt acetate composite fibers as precursor [J]. *Mater Chem Phys*, 2003, 82(3): 1002 ~ 1006.

Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Powder by EDTA Complexing Sol-Gel Method

CHEN Sai-shan, LI Cheng

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ is a novel kind of material with mild and high temperature thermoelectric properties. With acetates and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as raw materials, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powders were synthesized by EDTA complexing sol-gel method at lower temperature. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powders were characterized by means of thermogravimetry-differential scanning calorimeter (TG-DSC), X-ray diffraction (XRD), Fourier transformation infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). The results show that the single phase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powders can be obtained after the xerogel calcined at 700~900°C for 2h and the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powders were sheet-like crystals with the average size of 100~200 nm.

Keywords EDTA; Sol-gel method; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powder

单阳膜氧化降解乐果废水及动力学分析

王兆崑, 薛建军, 孔令国, 凌世盛, 杨 慧, 黄明喜

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 211106)

摘 要:针对乐果废水 COD 高、污染严重、可生化性差的特点,研究了单阳膜技术氧化降解乐果废水的效果。研究表明,采用单阳膜技术氧化降解乐果废水,COD 去除率较高。在本试验条件下,乐果模拟废水的 COD 去除率受电解时间、操作电压、NaCl 导电介质浓度及超声辅助的影响。通过试验确定的最佳试验条件为:操作电压 9 V、电解时间 50 min、NaCl 质量浓度 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、超声辅助处理。采用以上条件处理乐果模拟废水,COD 去除率达 79.87%。反应动

力学分析发现,乐果模拟废水的降解反应符合 2 级动力学,反应动力学方程为 $C_t = \frac{C_0}{1 \times 10^{-5} C_0 t} + 1$ 。

关键词:乐果模拟废水;单阳膜技术;氧化降解;动力学

中图分类号:X786;TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:1000-0770(2010)12-0026-004

乐果化学名为 O,O-二甲基 S(N-甲基氨基甲酰甲基)二硫代磷酸酯,化学式 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{PS}_2$,分子量 229.3,沸点 $128\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$ 。乐果是一种急毒性、高残留、具有内吸性的中等毒性有机磷农药,属于二硫代磷酸酯类,广泛用于蔬菜水果的病虫害防治。乐果在昆虫体内能氧化成活性更高的氧乐果,其作用机制是抑制昆虫体内的乙酰胆碱酯酶,阻碍神经传导而导致死亡^[1]。由于长期的不科学使用农药,土壤、地下水和大气环境中都有农药的残留,为人类健康造成了严重的威胁。目前国内外有关乐果的氧化降解方法很多,诸如臭氧氧化降解、UV-TiO₂ 催化氧化、UV-Fenton 氧化降解等,但这些方法在经济和技术控制等方面均存在不同程度的问题,实际应用受到很大影响^[2]。与此同时,单阳膜氧化法除具备传统电渗析的特点如功能多、能量利用率高、过程可控、环境相容性高、经济实惠外,还能自由选择电极材料和膜材料,通过电解槽内一系列的电化学过程达到去除废水中污染物的目的^[3]。本文采用单阳膜氧化法降解乐果模拟废水,研究了 COD 去除率的影响因素和处理效果。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

收稿日期:2010-03-12

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划(2006BAD04A12)

作者简介:王兆崑(1981—),男,硕士研究生,研究方向为废水处理;联系电话:15195970090;E-mail:wangzw1120@163.com

联系作者:薛建军,教授;联系电话:025-52112907-80990;E-mail:jjxue@nuaa.edu.cn

乐果模拟废水,40%乐果乳油,稀释至 1:1 500 (体积比),COD 为 $3\ 080\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;重铬酸钾溶液 ($0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$);硫酸银-硫酸溶液(质量浓度 $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$);硫酸汞-硫酸溶液(质量浓度 $200\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$);硫酸钠溶液(质量浓度 $14.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)。测试仪器为 COD 测定仪,包括 HE99125 型 COD 专用加热消解器和 ET99109 型 COD 专用分光光度计。

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示,外形尺寸为 $9.7\text{ cm}\times 4.0\text{ cm}\times 12.0\text{ cm}$ 。阳极区体积 300 mL,阴极区体积 150 mL。阳离子交换膜材料采用聚乙烯异相膜,尺寸 $10.5\text{ cm}\times 13.0\text{ cm}$ 。阳极采用自制含钛阳极,阴极为铁丝网。

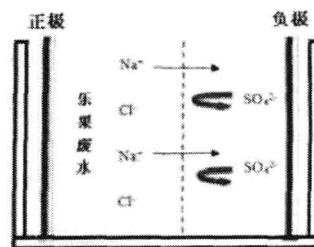


图1 试验原理示意图

Fig.1 Diagram of the experimental principle

1.3 试验方法

取配制好的乐果模拟废水 135 mL 注入阳极