

压的升高而增强。X. A. Zhao 等人报道,激光沉积 CN 膜的硬度仅 1.2 GPa,远低于一般的类金刚石膜和 a-C 膜 50 ~ 60 GPa 和 30 ~ 38 GPa 的硬度。J. Bulir 等人采用 KrF 激光在 0.5 ~ 100 Pa 的纯 N<sub>2</sub> 气中沉积 a-CN 膜, XPS 测量膜中 N 原子含量,得到 [N/C] 约 0.1, 样品的 Raman 谱在 1500 ~ 1600 cm<sup>-1</sup> 出现宽的非对称峰。在 700 cm<sup>-1</sup> 和 2220 cm<sup>-1</sup> 处出现二个弱峰。其中 2220 cm<sup>-1</sup> 是 C≡N 特征峰,表明 N 主要以终结键形式存在于膜中。随着沉积 N<sub>2</sub> 压的提高, Raman 谱 G 带宽度减小、D 带宽度不变,同时 G 带和 D 带频率升高, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 增大。膜中的内应力随着 N<sub>2</sub> 压的增大逐渐由 4 GPa

的压应力变为 2 GPa 的张应力,转变点在约 10 Pa 压强处。膜的带隙也随着沉积气压的变化改变:当 P<sub>N</sub> < 1 Pa 时, E<sub>g</sub> 约 1.1 eV, 当 1 Pa < P<sub>N</sub> < 10 Pa 时, E<sub>g</sub> 约为 0.5 eV, 当 10 Pa < P<sub>N</sub> < 100 Pa 时, E<sub>g</sub> 增至 1.0 eV 左右。对 ta-CN 和 ta-C 膜进行场发射对比实验发现, ta-CN 膜的阈值电场 14 ~ 30 V/μm, 而 ta-C 膜为 70 ~ 160 V/μm。掺 N 后的薄膜比不掺 N 膜的阈值场明显降低。

总之,人们利用激光溅射方法已经成功地制备出了类金刚石膜,对制备的工艺条件进行了大量的摸索,总结了很多经验,并开发出很多技术措施辅助沉积,提高了类金刚石膜质量。

### 参 考 文 献

- 1 赵立新. 激光参数对激光溅射沉积类金刚石膜的影响[J]. 牡丹江大学学报, 1999(3): 58
- 2 Peng Hongyan, Sen Jiajing, Yang Guilong. Study of Nanocrystalline Diamond Film Deposited Rapidly By 500 W Excimer Laser[J]. CHINESE JOURNAL OF LASERS. 2000, B9(3): 201
- 3 D. T. Peeler and P. T. Murray. Dynamic of Amorphous Carbon Film Growth By Pulsed Laser Deposition Rintic Energy of The Incident Particles[J]. Diamond and Related Materials, 1994(3): 1124
- 4 Jayshree Seth, R. Padiyath, D. H. Rasmussen, et. al. Laser - Plasma Deposition of Diamond Phases At Low Temperatures[J]. Appl. Phys. Lett. 1993, 63(4): 473
- 5 Kenyi Ebihara, Toshiyuki Nakamiya, Tamiko Ohshima, Etel. Influence of Ambient Gas on Diamond - like Carbon Films Prepared by KrF Pulsed Laser Deposition[J]. Diamond and Related Matesials, 2001, 10: 900
- 6 李运钧, 张兵临, 薛运才, 毕兆琪. 脉冲激光沉积类金刚石薄膜涂层研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 1996(4): 23
- 7 A. P. Malshe, S. M. Kanetkar, S. B. Ogale. Etal. Pulsed laser deposition of diamondlike hydrogenated amorphous carbon films[J]. Appl. Phys, 1990, 68(11): 5648

编辑:司徒琳莉

## Co - Nd 复合氧化物纳米微粒的制备及初步表征

杨 华 宋伟新 王冰

(牡丹江师范学院化学系 牡丹江 157012)

**摘 要** 利用溶胶—凝胶法制备钴钕的前驱体,利用差热分析(DTA)确定前驱体的分解温度,并在不同温度下对前驱体进行煅烧,得到四种不同的黑色粉体,分别对它们进行红外光谱分析,并用透射电子显微镜对 600 °C 和 1 000 °C 产物的形貌、粒径进行表征。结果表明,微粒形状为类球形,平均粒径小于 100 nm。

**关键词** 纳米微粒;前驱体;制备;表征;溶胶—凝胶法

纳米微粒因为具有大的比表面积和表面原子数,表面能和表面张力随粒径的下降急剧增加,光、磁、热敏感特性和表面稳定性等方面与常规粒子有很大不同,因此,纳米微粒在磁性材料、电子材料、光子材料、高密度材料的烧结、催化、传感、陶瓷增韧等方面有广阔的应用前景。

纳米晶体稀土—过渡复合氧化物广泛用于新型磁材料、固体电池、传感器、高效催化剂及气敏剂。本文采用溶胶—凝胶法,克服以往溶胶制备过程中沉淀出现即行弃掉的浪费做法,通过反复加氨水调节 pH 值,促使沉淀溶解并进一步形成溶胶,节省了原料,所得 Co - Nd 复合氧化物粒径在 25 ~

50 nm 之间。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要试剂

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O、酒石酸、氨水、无水乙醇、Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O,试剂均为分析纯。

#### 1.2 前驱体的制备

取 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O、Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 各 3 mmol, 酒石酸 9 mmol, 放入小烧杯中,加 30 ml 蒸馏水使之溶解,滴加氨水,生成沉淀又立即消失,随氨水的

加入,沉淀越来越多,溶液变为粉白色浑浊液,继续滴加氨水至沉淀全部溶解.磁力搅拌加热至70℃恒温,恒温过程中,溶液中反复有沉淀生成,滴加氨水调节pH值,保证pH值约为9,沉淀消失.如此反复直至出现粉紫色的溶胶,老化一定时间后转化为略带粘性弹性的稠厚状凝胶.于110~120℃的干燥箱中干燥3h得干凝胶,研细成粉,即制得复合氧化物的前驱体.

1.3 差热分析测定

将前驱体以10℃·min<sup>-1</sup>的升温速率由200℃升至550℃,测定DTA曲线.

1.4 样品的制备

将前驱体分为四份,分别在400℃、500℃、600℃、1000℃的马弗炉中煅烧1.5~2.5h,升温速率稍大于10℃·min<sup>-1</sup>,自然冷却至室温,得蓬松多孔黑色物为样品1~4.

1.5 样品1~4的红外光谱测定.

1.6 样品1~4的透射电镜成像.

2 结果与讨论

2.1 热分析

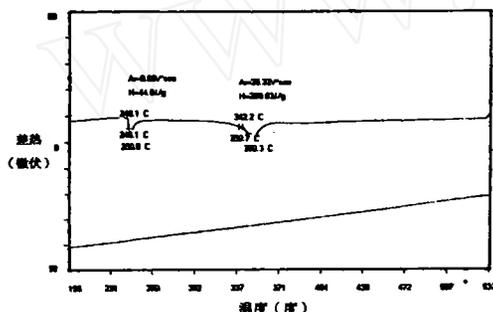


图1 Co—Nd复合氧化物前驱体的DTA曲线

图1为溶胶前驱物的DTA曲线,DTA曲线可以有两个吸热峰,250℃附近的吸热峰可能是前驱体中未配位的络合剂酒石酸分解引起的.

338℃附近开始出现一强烈的吸热峰,此温度为熔化温度,表明在此温度下,前驱体开始分解,到350.3℃时,前驱体完全分解,过程焓变为269.83 J/g,由此我们选择与该温度相近和大于该温度的四个温度,对前驱体进行煅烧,得纳米微粒样品1~4.

2.2 红外光谱分析

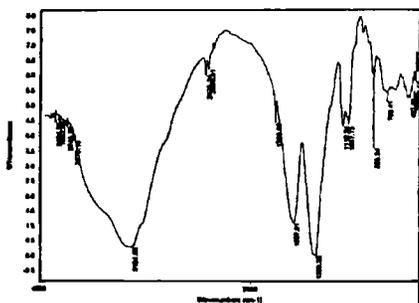


图2 热分解前驱体的红外光谱图

前驱体中1383.32 cm<sup>-1</sup>和1597.91 cm<sup>-1</sup>处的

吸收峰由碳酸盐的振动引起,差值大于200 cm<sup>-1</sup>,表明酒石酸中两个COO<sup>-</sup>所处的化学环境不同, O原子与金属离子配位情况不同<sup>[1]</sup>. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和化学吸附水在此处产生的吸收峰被覆盖. 825.34 cm<sup>-1</sup>; δN-O:3 124.08 cm<sup>-1</sup>; νO-H表明前驱体中含有NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,表面吸附水.

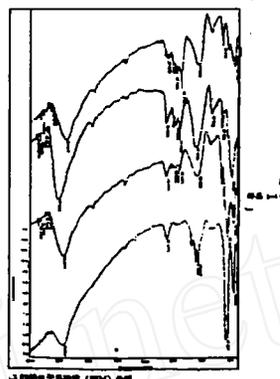


图3 样品1-4的IR光谱图

由图3可见,样品1~4随煅烧温度的升高,在1300 cm<sup>-1</sup>~1600 cm<sup>-1</sup>处的峰强逐渐变弱,表明NO<sub>3</sub><sup>-</sup>配体酒石酸分解,化学吸附水脱附,这与差热分析的结果一致.样品4在此范围内无吸收峰,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>完全分解,669.47 cm<sup>-1</sup>; νCo-O:473.21 cm<sup>-1</sup>; νNd-O:1 116.06; νCo-O-Nd cm<sup>-1</sup>表明生成了复合氧化物,3 124.08处的νO-H为物理吸附水的吸收峰.

与普通块材相比,纳米微粒的比表面导致平均配位数下降,不饱和键和悬键增多,存在一个较宽的键振动膜的分布,在红外光场作用下,它们对红外吸收的频率也就存在一个较宽的分布,导致纳米微粒红外吸收带的宽化.又由于粒径减小时,颗粒内应力会增加,导致电子由低能级向高能级、半导体电子由价带向导带跃迁引起的光吸收带发生红移.样品1~3中1100 cm<sup>-1</sup>左右的吸收峰出现“平台”,即宽化现象.随煅烧温度的升高,此处的吸收带向长波方向移动,红移了20 cm<sup>-1</sup>左右.样品4峰线的光滑度较好,说明其晶化好,晶型缺陷不明显,接近块材.而样品1~3晶化差,晶型缺陷明显,这一点与宽化现象一致.纳米微粒的量子尺寸效应和表面效应共同作用的结果会引起红外吸收带向短波长方向移动,出现蓝移,相对于样品4,样品1~3在无机吸收峰处存在不同程度的蓝移.综合以上分析,初步确定样品1~4为纳米微粒.

2.3 透射电了显微镜(TEM)分析

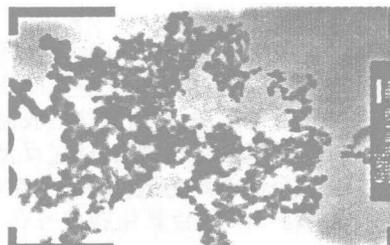


图4 样品3的透射电镜照片

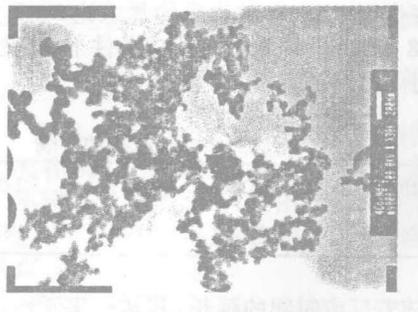


图5 样品4的透射电镜照片

图4和图5是样品3与样品4的透射电镜照片.透射电镜的加速电压为100 KV,放大倍数为3万倍,分辨率为0.24 nm.

从图4中可见:粒子主要是长短不一的棒状,也有一些球形和类球形,颗粒分散均匀,微粒的粒径在25 nm和50 nm之间,棒状物为纳米微粒的团聚体.从图5可见,颗粒尺寸较小,约25 nm左右,粒子的形状多为球形,证明样品4的晶化好,晶体缺

陷少,这与红外分析结果一致.粒径分布均匀,但微粒之间有链状团聚现象.这主要是温度升高后微粒的结晶程度变高而导致的.大量实验已证明煅烧温度对微粒的粒径大小影响很大,温度升高,粒度增大显著,但比较样品3与样品4的透射电镜照片,可以看到温度变化,但粒度的变化不很明显,这可能与纳米微粒的结构有关.有研究表明,纳米晶粒在温度不高于50%~60%熔点的温度下,保持“深度界稳状态”,不发生晶粒长大.只有在更高的温度下才能导致晶粒明显长大.

### 3 结论

以相应组分的硝酸钴、硝酸钕和酒石酸为原料,用氨水控制体系的pH值约为9,控制反应温度为70℃,制备了具有一定化学计量比的Co-Nd复合氧化物的前驱体.将其经400℃、500℃、600℃、1000℃煅烧后,产物经红外光谱、透射电镜成像,初步证明为不同粒径的Co-Nd复合氧化物的纳米微粒,且其红外光谱峰形有纳米物质红移、蓝移、宽化现象,与文献一致.

### 参考文献

- 1 廖代正,姜宗慧,李延团.间苯二甲酸桥联双核铜配合物的晶体结构及磁性研究[J].无机化学学报,1997,12(7):345-349
- 2 刘南生,孙曰圣,陈达.草酸沉淀法制备纳米晶及粉体评价[J].化学世界,2001,19(11):568-572

编辑:司徒琳莉

## 多聚磷酸催化合成乙酸异戊酯的研究\*

宋春莲 邵艳秋

(鸡西大学教务处 鸡西 158100)(牡丹江师范学院化学系 牡丹江 157012)

**摘要** 以多聚磷酸代替浓硫酸作催化剂,对乙酸异戊酯合成进行了系统研究.以冰醋酸和异戊醇为原料合成乙酸异戊酯.冰醋酸0.1 mol、酸醇物质的量以1:1.2,催化剂量4 ml、反应时间90 min反应最佳,环己烷为带水剂,酯化产率为82.44%,样品用红外光谱表征.

**关键词** 多聚磷酸;乙酸异戊酯;催化剂;合成

乙酸异戊酯的制备是有机化学实验教学中的一个重要实验.目前其制备一直采用浓硫酸作催化剂,一般反应时间为30 min,产品收率为65%,其主要缺点是腐蚀性强,稍有不慎就会腐蚀皮肤和衣物,存在较大的危险性,反应废液对环境污染很大.同多酸化合物是一类含有氧桥的多核配合物,广泛用作催化剂抗病毒药物.在作为酸型催化剂时,具有活性高不腐蚀设备污染轻微等优点,本实验研究了其在合成乙酸异戊酯上的催化作用.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂:冰醋酸、异戊醇、环己烷、磷酸(85%)、五氧化二磷,试剂均为分析纯.

1.1.2 仪器:FT-IR-360 ESP傅立叶红外光谱仪,KDM型调温电热套,SHB-3循环水多用真空泵.