



氢氧化钴纳米棒的室温固相化学合成及其表征

贾殿赠^{*,1,2} 曹亚丽² 刘浪² 周杰² 肖定全¹

(¹ 四川大学材料科学系, 成都 610064)

(² 新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

关键词: 纳米棒; 固相反应; 氢氧化钴

中图分类号: O614.81⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0535-03

Synthesis and Characterization of Co(OH)₂ Nanorods by Solid-state Chemical Reaction at Room Temperature

JIA Dian-Zeng^{*,1,2} CAO Ya-Li² LIU Lang² ZHOU Jie² XIAO Ding-Quan¹

(¹ Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064)

(² Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract: Cobaltous hydroxide nanorods were synthesized by solid-state chemical reactions of Co(Ac)₂·4H₂O, and NaOH at room temperature in the presence of polyethylene glycol 400 (PEG-400). The compositions and morphologies of the products were characterized by XRD, TEM, IR and TG-DTA. The results show that Co(OH)₂ nanorods can be obtained only in one-step by means of surfactant-assisted soft-template solid-state chemical reaction method. The surfactant (PEG-400) plays a soft-template like role in the process of Co(OH)₂ nanorods formation and leads nanocrystallines to grow along certain direction into nanorods.

Key words: nanorods; solid-state reaction; cobaltous hydroxide

一维或准一维纳米结构体系或纳米材料的研究,既是研究其他低维材料的基础,又与纳米电子器件及微型传感器密切相关,是近年来国内外研究的前沿。尽管有许多合成一维纳米材料的方法^[1-4],但是这些方法往往各有其局限性且大多需要多个步骤,操作复杂,条件苛刻。因此,寻找反应条件温和,易于操作,适用范围广,一步就能制备一维纳米材料的新方法尤为重要。

1988年忻新泉等开始报导“固态配位化学反应研究”系列,探讨了室温或近室温条件下的固-固态化学反应。在此基础上,将室温固相化学反应法应用于纳米材料的合成,提出一步室温固相化学反应合

成纳米材料的新方法^[5-12]。

本文在非离子表面活性剂聚乙二醇 400(PEG-400)存在的条件下,利用 Co(Ac)₂·4H₂O 与 NaOH 的一步室温固相化学反应制备出一维氢氧化钴纳米棒,同时利用 XRD、TEM、IR 和 TG-DTA 分析对其结构和形貌进行了表征,并对其形成机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Co(Ac)₂·4H₂O, PEG-400, 吐温-60, 斯潘-80, NaOH 和无水乙醇均为市售分析纯试剂。

收稿日期: 2004-10-22。收修改稿日期: 2004-12-10。

国家自然科学基金资助项目(No.20161003, 20366005)。

*通讯联系人。E-mail: jdz@xju.edu.cn

第一作者: 贾殿赠, 男, 42岁, 教授; 研究方向: 低热固相化学反应及功能材料化学。

日本马克公司 MXP18XCE 型 X-射线粉末衍射仪(扫描电压为 40 kV,扫描电流为 100 mA,使用水平单色器,扫描步长为 0.01° ,扫描范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$);日本日立公司 H-600 型透射电子显微镜(加速电压为 100 kV);德国布鲁克公司 EQUINOX55 型红外光谱仪(氙灯作光源);德国耐驰公司 NETZSCH STA449C 型热分析仪(氮气气氛;升温速率: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;加热区间: $30\sim 700^\circ\text{C}$)。

1.2 样品的制备

称取 0.02 mol 固体 $\text{Co}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 置于玛瑙研钵中研细,加入 5 mL PEG-400,混匀后再加入 0.03 mol 固体 NaOH,混合研磨 30 min 后放置 2 h。将该反应产物用去离子水、无水乙醇洗涤后,抽滤真空干燥得到样品。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为醋酸钴与氢氧化钠固相反应所得样品的 XRD 图。图中样品的衍射峰值与报道的氢氧化钴(JCPDS NO.30-0443)基本一致,没有观察到反应物及其他物质的衍射峰,由此可推断反应进行完全,得到的产物为氢氧化钴。样品的衍射峰有明显的宽化,表明样品粒子尺寸较小。

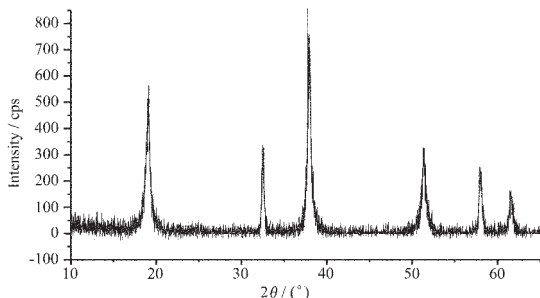


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of products

2.2 形貌分析

图 2 为醋酸钴与氢氧化钠固相反应所得样品的 TEM 照片。从照片看出,在不加表面活性剂的条件下,醋酸钴与氢氧化钠固相反应产物的形貌为球形纳米粒子,粒径约为 80 nm。在同样的反应体系中,加入表面活性剂 PEG-400 后得到的产物为纳米棒,纳米棒直径约为 150~250 nm,长度约为 300~1 000 nm;纳米棒形状较为规则。可见表面活性剂 PEG-400 在纳米棒的形成过程中起到关键作用,使产物形貌由球形改变为棒状。

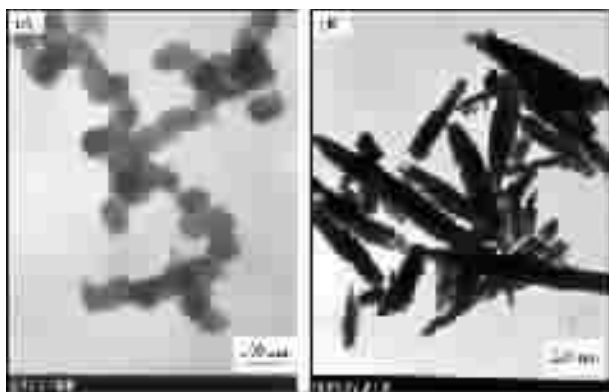


图 2 醋酸钴与氢氧化钠固相反应产物的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of products prepared by solid-state reaction of $\text{Co}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and NaOH

(A) without PEG

(B) PEG-assisted

2.3 IR 分析

图 3 为醋酸钴与氢氧化钠固相反应制得的氢氧化钴纳米棒与本体氢氧化钴的红外光谱图。从图中可见,氢氧化钴纳米棒与本体氢氧化钴的红外吸收曲线基本一致,但吸收峰的位置向高波数方向稍有移动,这种蓝移现象是因为纳米材料的量子尺寸效应所致^[13]。同时没有观察到表面活性剂聚乙二醇的特征吸收峰。

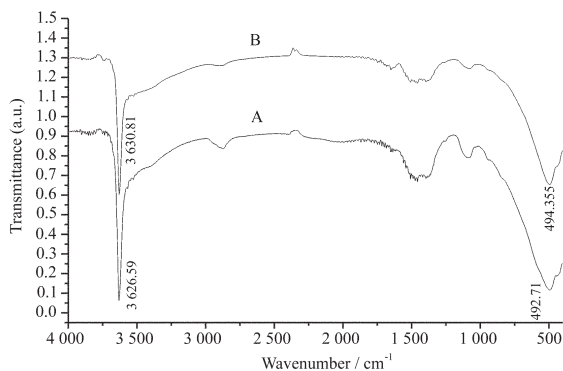


图 3 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 IR 谱图

Fig.3 IR spectra of $\text{Co}(\text{OH})_2$

(A) bulk $\text{Co}(\text{OH})_2$

(B) $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanorods

2.4 热分析

图 4 为氢氧化钴纳米棒的热分析图。从热重/差热曲线看到,样品分两步分解,至 550°C 达到恒重。第一阶段在 290°C 以前,失重率约为 18.37%,此失重率与氢氧化钴分解为氧化钴的理论失重(19.39%)接近,并且伴随有一个吸热峰;第二阶段在 $290\sim 550^\circ\text{C}$,此温度区间里样品失重约为 16.16%并达到恒重,与氧化钴分解为单质钴的理论失重率(17.21%)

基本一致。这一结果进一步确证在非离子表面活性剂 PEG-400 存在下,利用 $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 在室温进行固相化学反应,合成样品为氢氧化钴。

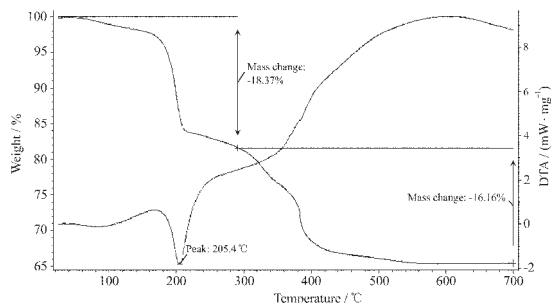


图4 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米棒的 TG-DTA 图

Fig.4 TG-DTA curves of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanorods

2.5 制备机理探讨

由实验可知,醋酸钴与氢氧化钠在室温条件下发生固相化学反应得到的是氢氧化钴纳米粒子;但当在该反应体系中加入合适表面活性剂 PEG-400 后,得到一维氢氧化钴纳米棒,其原因可能是由于 PEG 具有长的链状结构,当反应体系中加入表面活性剂 PEG-400 后,反应物可能在 PEG 的链状表面进行反应,产物粒子从而沿着某一方向定向生长,最终得到一维纳米棒。为进一步验证表面活性剂 PEG-400 在纳米棒的形成过程中所起的作用,同时也在实验中也选取了非链状结构的表面活性剂,如吐温-60,斯潘-80 来修饰反应界面,均未得到氢氧化钴纳米棒。由此可见,固态反应产物的形貌受反应界面的影响,选择合适的表面活性剂来修饰固态化学反应界面是得到一维纳米材料的关键。

3 结 论

综上所述,在表面活性剂聚乙二醇 400 参与下,

通过室温固相化学反应可以一步完成一维氢氧化钴纳米棒的化学自组装。该过程的实现可能是因为聚乙二醇的长链状结构在反应过程中起到类似软模板的作用,使反应物沿表面活性剂的长链反应并形成纳米棒。

参考文献:

- [1] Saito S. *Science*, **1997**,**278**:77~78
- [2] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J, et al. *Chem. Commun.*, **2001**:617~618
- [3] Gundiah G, Govindaraj A, Rao C N R. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**,**351**:189~194
- [4] Chen M, Xie Y, Lu J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**:748~752
- [5] JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YU Jian-Qun(俞建群), XIN Xin-Quan(忻新泉). *CN Patent Appl. No.*98111231.5.
- [6] JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YU Jian-Qun(俞建群), XIA Xi(夏熙) *Chin. Sci. Bull.*, **1998**,**43**(7):571~573
- [7] JIA Dian-Zeng(贾殿赠), YU Jian-Qun(俞建群), XIN Xin-Quan(忻新泉). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1999**,**15**(1):95~98
- [8] Ye X R, Jia D Z, Yu J Q, et al. *Adv. Mater.*, **1999**,**11**:941~942
- [9] Zhou T Y, Xin X Q. *Nanotechnology*, **2004**,**15**:534~536
- [10] Li F, Zheng H G, Jia D Z, et al. *Mater. Lett.*, **2002**,**53**:282~286
- [11] Wang W Z, Liu Z H, Zheng C L, et al. *Mater. Lett.*, **2003**, **57**:2755~2760
- [12] Cao Y L, Liu L, Jia D Z, et al. *Chinese Journal of Chemistry*, **2004**,**22**(11):1288~1290
- [13] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美). *Nanomaterials and Nanostructures, Vol.5*(纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press, **2002**.