

溶剂热-热解法制备具有纳米孔结构的 Co_3O_4

刘冬梅 赵海军 曹洁明* 郑明波 刘劲松

(南京航空航天大学材料科学与技术学院纳米材料研究所, 南京 210016)

关键词: 溶剂热合成; 纳米材料; 斜方六面体; 电容性能

中图分类号: O614 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)04-0636-05

Synthesis of Nanoporous Co_3O_4 via Solvothermal Treatment Followed by Decomposition

LIU Dong-Mei ZHAO Hai-Jun CAO Jie-Ming* ZHENG Ming-Bo LIU Jin-Song

(Nanomaterials Research Institute, College of Materials Science and Technology,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: Nanoporous rhombohedral Co_3O_4 was synthesized by thermal decomposition of the precursor obtained via a solvothermal method in the presence of $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, urea, sodium dodecyl sulfate (SDS), ethanol and water. The calcined sample was characterized by XRD, FTIR, SEM, TG-DTA, Nitrogen adsorption-desorption, cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge measurements. The results show that the calcined sample at 400 °C is rhombohedral structure Co_3O_4 with nano-porosity assembled by uniform nanosheets. The BET surface area is $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and its specific capacitance as single electrode is up to $233.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ current density.

Key words: solvothermal synthesis; nanomaterial; rhombohedral; capacitance

具有尖晶石结构的 Co_3O_4 与磁性氧化铁 Fe_3O_4 为异质同晶。其中 Co(II) 离子四面体被氧原子包围, Co(III) 离子八面体被氧原子包围。作为重要的金属氧化物陶瓷材料, Co_3O_4 广泛应用于催化剂^[1]、磁性半导体^[2]、气体传感器元件^[3]和锂离子电池材料^[4]等领域。 Co_3O_4 颗粒的大小和形貌显著影响材料的物理化学性能^[5]。合成 Co_3O_4 的常用方法有固相热分解法^[6]、化学气相沉积法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、水热法^[9]等。溶剂热法制备的材料具有活性好、纯度高、形貌和颗粒大小可控等优点, 近年来受到人们的极大关注。

本工作采用溶剂热合成方法, 以 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /尿素/SDS/乙醇和水为体系合成了具有斜方六面体结构的碳酸钴, 进一步经热处理得到具有斜方

六面体结构的面心立方纳米孔 Co_3O_4 。本工作的合成方法, 采用尿素作为沉淀剂, 沉淀、煅烧过程无残留副产物, 因而成本低廉, 合成工序简单易行。

1 实验部分

1.1 样品合成

主要试剂: 四水醋酸钴(A.R.), 天津科密欧化学试剂开发中心; 尿素(A.R.), 上海实意化学试剂有限公司; 十二烷基硫酸钠(SDS)(A.R.), 上海殷祥生物科技有限公司; 乙醇(A.R.), 上海实意化学试剂有限公司; 二次蒸馏水, 自制。

典型 Co_3O_4 样品的合成: 以不锈钢高压釜(聚四氟乙烯内衬, 容积为 50 mL) 为容器, 称取 5 mmol

收稿日期: 2007-09-24。收修改稿日期: 2008-01-21。

江苏省博士创新基金(No.BCXJ06-13)和国家自然科学基金(No.50502020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jmcao@nuaa.edu.cn

第一作者: 刘冬梅, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机功能材料。

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、50 mmol 尿素和 0.25 g SDS 溶于 30 mL 乙醇和水的混合溶剂 (1:1, V/V) 中, 搅拌 30 min。高压釜密封后在 150 °C 的烘箱中反应 24 h。自然冷却后倒去上层澄清溶液, 将沉积在底部的产物过滤, 水洗、醇洗数次, 然后将粉红色产物放在 60 °C 烘箱中干燥 12 h 后得到粉红色粉末样品 **1**。取适量粉红色粉末于空气气氛下的水平氧化铝管式炉中, 在 400 °C 焙烧 5 h (升温速率为 5 °C · min⁻¹) 得到最终样品。此外, 我们还做了相关的比较实验: 反应时间分别为 7 h 和 12 h (其它条件不变) 得到样品 **2** 和样品 **3**, 以及在不添加 SDS 的情况下反应 24 h 得到样品 **4**。

1.2 样品的结构和形貌的表征

XRD 分析采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 衍射分析仪, 以 Ni 滤波的 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.15418$ nm), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA 进行。FTIR 表征采用 KBr 压片, 在美国 Thermo Nicolet 公司的 Nexus 670 型傅立叶红外光谱仪上测试。采用德国 LEO 公司生产的 LEO1530VP 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对粉体进行形貌观察。热分析在空气气氛下, 以 10 °C · min⁻¹ 的升温速率, 在德国 Netzsch 公司的 STA449C 分析仪上测试。氮气等温吸附-脱附及孔径分布采用 Micromeritics 公司的 ASAP2010 型比表面和孔径分析仪测试。

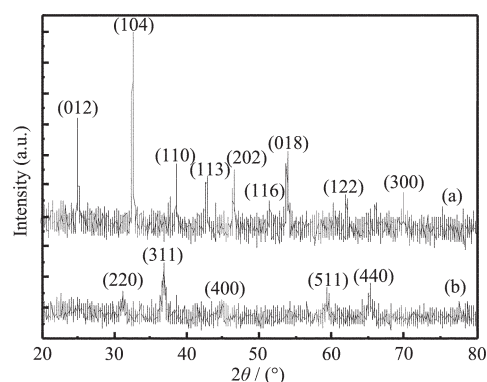
1.3 样品的电化学性能测试

将 Co_3O_4 粉末与乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 以质量比 85:10:5 混合成糊状, 均匀地涂在镍网上, 干燥后压成面积约为 1 cm² 的电极片, 饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极, 以铂电极作为辅助电极。研究电极的循环伏安测试和充放电测试在 CHI660 电化学工作站上进行, 电解液为 2 mol · L⁻¹ KOH 溶液, 工作电位范围为 0~0.42 V (vs SCE), 电活性物质的量为 7.8 mg。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 是典型反应所得的样品 **1** 前驱体和 400 °C 焙烧后所得的 Co_3O_4 的 XRD 图。与 PDF 卡片 (No. 78-209) 对照可知, 图 1(a) 的衍射峰是标准的 CoCO_3 的衍射峰, 表明所合成的样品 **1** 前驱体为 CoCO_3 , 与衍射峰相对应的晶面如图中所标示。图 1(b) 对应于前驱体在 400 °C 焙烧后所得产物的 XRD 图, 从图中可以看出, 在 2θ 为 31.27°, 36.85°, 44.81°, 59.36° 和



(a) Final product, (b) Calcined at 400 °C

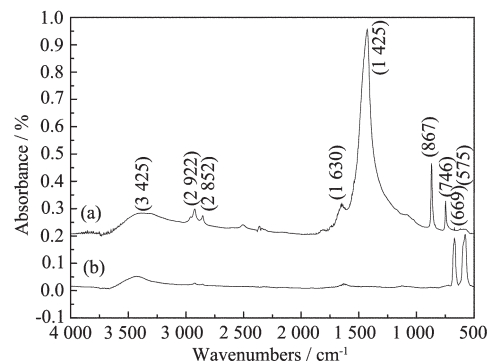
图 1 样品 **1** 前驱体和焙烧后样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the precursor **1**

65.24° 处出现了 (220), (311), (400), (511) 和 (440) 晶面。所有这些衍射峰的位置和它们的晶面参数都很好地对应于立方相 Co_3O_4 的标准图 (PDF No. 42-1467)。

2.2 FTIR 表征

图 2(a) 是样品 **1** 前驱体的 FTIR 图, 图 2(b) 是在 400 °C 焙烧 5 h 后所得样品的 FTIR 图。图中 3425 和 1630 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别归属于试样吸收水的 -OH 的伸缩振动和弯曲振动。2922 和 2852 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别归属于烷基链的 C-H 的伸缩振动。在 1425 cm⁻¹ 附近的强吸收带为 CO_3^{2-} 的 ν_3 振动, 而在 1106, 867 和 746 cm⁻¹ 的吸收带则分别对应于 CO_3^{2-} 的 ν_1 , ν_2 , 和 ν_4 振动^[10]。从图 2(b) 中我们可以看到在 400 °C 焙烧 5 h 后, 样品中的 C-H 和 CO_3^{2-} 的吸收峰已基本消失, 而在 575 和 669 cm⁻¹ 出现了 2 个吸收峰, 分别对应于 Co_3O_4 纳米粒子的 Co(III)-O 和 Co(II)-O 伸缩振动。由此表明在 400 °C 焙烧处理后, 样品已基本转化为 Co_3O_4 纳米粒子。



(a) Final product, (b) Calcined at 400 °C

图 2 样品 **1** 前驱体(a)和 400 °C 焙烧后样品(b)的傅立叶红外吸收光谱

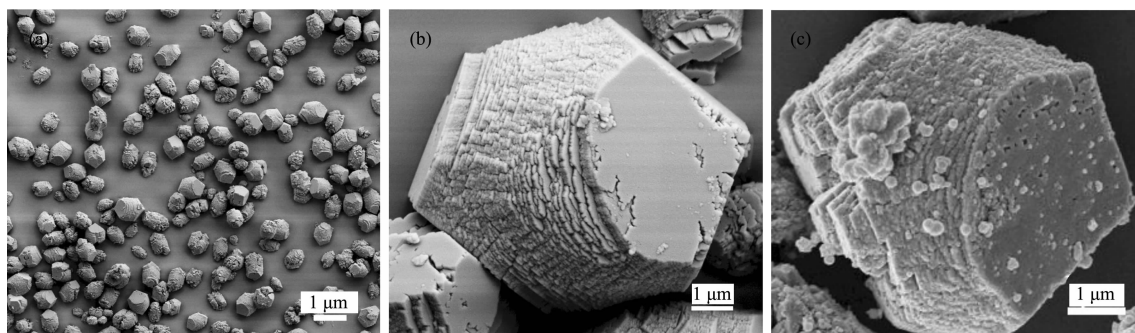
Fig.2 FTIR spectra of the precursor **1**

2.3 SEM 表征

图 3 为典型反应(24 h, 有 SDS)所得样品 **1** 前驱体和 400 °C 焙烧所得的 Co_3O_4 的扫描电镜(SEM)图。从图 3(a)可以看出前驱体为斜方六面体结构, 且分散性较好。图 3(b)是更高放大倍数下的斜方六面体结构 SEM 图, 由图可知, 该前驱体的直径大约有 8 μm , 且该斜方六面体结构是由许多的纳米片整齐排列组装起来的。图 3(c)是其前驱体在 400 °C 下焙烧 5 h 后所得的纳米 Co_3O_4 的 SEM 图, 我们发现虽然出现一点破损, 但仍然在整体上保持了斜方六面体结构, 且在其表面出现了孔隙。

图 4 为不同反应条件所得前驱体样品的扫描电镜图, 由图 4(a)和图 4(b)可以看出, 在添加了表面活性剂 SDS 后, 虽然反应的时间不同, 但产物的整体

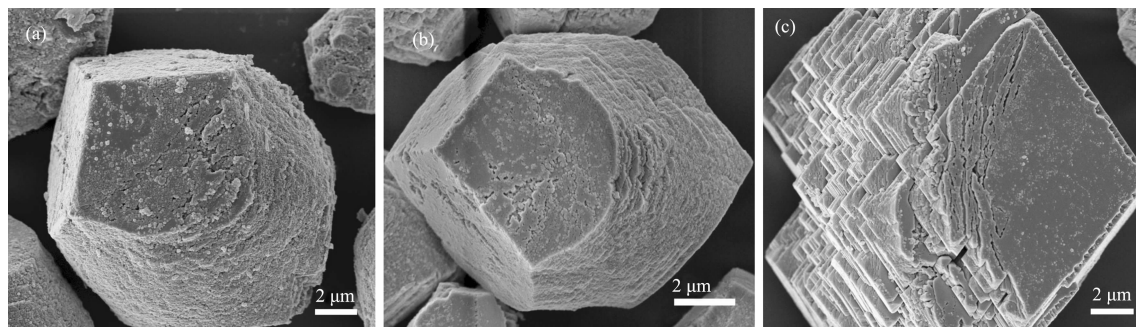
形貌基本上还是斜方六面体结构, 只是在表面的具体细节有所不同。我们可以看到, 当反应 7 h 时, 样品 **2** 还未形成片状结构, 还是由一些纳米粒子聚集起来的, 而当反应 12 h 后, 样品 **3** 就出现了少许片状结构了, 在反应 24 h(图 3(b))后, 样品 **1** 表面就基本上是片状结构了。这也从一个侧面说明了这些片状结构可能是由这些纳米粒子致密堆积起来的。由图 4(c)可知, 当反应中没有添加 SDS 时, 反应所得的样品 **4** 为由片组成的立方结构。因此, 我们可以认为 SDS 在乙醇和水的混合溶剂中可以诱导反应产生的碳酸钴纳米粒子自组装成斜方六面体结构, 且随着反应时间的延长, 这些纳米粒子又致密堆积成片状结构。



(a) Precursor **1** from a typical reaction(24 h, with SDS), (b) Magnified image of (a), (c) Sample calcined at 400 °C

图 3 典型反应所得样品**1**前驱体和 400 °C焙烧后样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of samples



(a) Sample **2**, (b) Sample **3**, (c) Sample **4**

图 4 不同反应参数所得前驱体样品的 SEM 图

Fig.4 SEM images of the precursors

2.4 热分析

图 5 是样品 **1** 前驱体碳酸钴在空气气氛下的热重(TG-DTA)分析图。由图 5 可以看出, 样品 **1** 前驱体在 324 °C 左右开始失重, 到 385 °C 曲线开始趋于平缓, 不再有明显的失重现象。重量的下降主要是由碳酸钴分解成四氧化三钴导致的, 由图 5 可以看出, 失重量大约有 32%, 这与碳酸钴分解成四氧化三钴的

理论值非常接近。因此, 在 400 °C 焙烧 5 h, 前驱体碳酸钴应该能完全转变为四氧化三钴。

2.5 孔结构和比面积的测定

Co_3O_4 的孔结构特征是其用于气体传感器和催化剂等方面时需要考虑的一个重要因素, 因此对样品进行了氮气吸附-脱附表征。图 6 是样品 **1** 和样品 **4** Co_3O_4 的氮气吸附-脱附等温线(A)和相应的

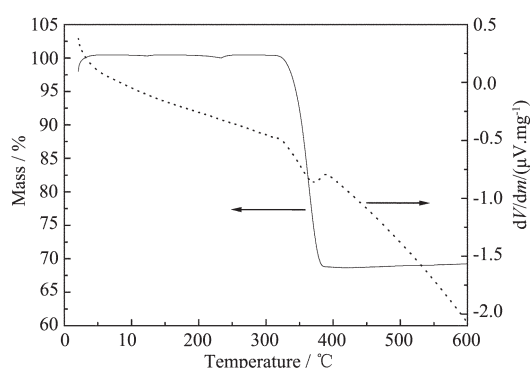
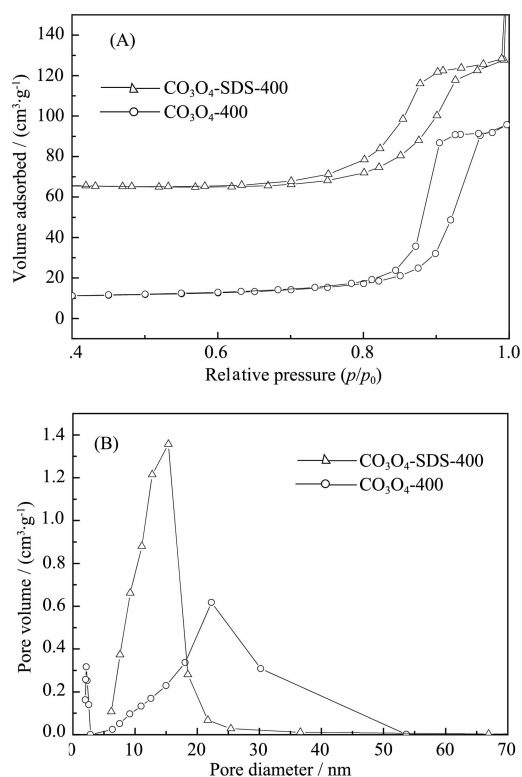


图5 样品1前驱体的TG-DTA曲线图

Fig.5 TG-DTA curves of the as-synthesized precursor 1

图6 焙烧后 Co_3O_4 样品1和样品4的氮气吸附-脱附等温线(A)和BJH孔径分布图(B)Fig.6 N_2 adsorption/desorption isotherms (A) and corresponding BJH pore size distributions (B) of the calcined Co_3O_4 sample 1 and sample 4

Barrett-Joyner-Hatenda(BJH)孔径分布图(B)。图6A中的氮气吸附-脱附等温线属于典型的IV型等温线,曲线中的滞后环是孔结构的典型特征。可以看出,样品1 Co_3O_4 (Co_3O_4 -SDS-400)比样品4 Co_3O_4 (Co_3O_4 -400)的滞后环的位置靠前,这说明不添加SDS所得的材料孔径要稍大一些。

从图6B中可以直观地看到,添加SDS得到的

样品的孔径要比未添加SDS得到的样品的孔径要小。添加SDS得到的样品的平均孔径大约在17 nm左右,而未添加SDS得到的样品的孔径范围有两处,一小部分在3 nm附近,大部分在23 nm附近,这就导致其平均孔径大约为18 nm。不同实验参数获得的焙烧后样品的比表面积、孔容和平均孔径参见表1。从表1可以发现,随着反应时间的增加,样品的比表面积逐渐增大,平均孔径逐渐减小,而孔容则先减小后增大。而且,加SDS获得的样品比不加SDS获得的样品的比表面积要大,由此说明,SDS能够很好地提高样品的比表面积的大小。

表1 不同实验参数焙烧后样品的BET测定结果

Table 1 BET results of the prepared Co_3O_4 at different reaction parameters

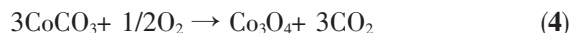
Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Pore}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{Pore}} / \text{nm}$
Co_3O_4 -sample 1	49	0.208	17.0
Co_3O_4 -sample 2	31	0.192	24.6
Co_3O_4 -sample 3	35	0.148	21.5
Co_3O_4 -sample 4	32	0.188	18.3

2.6 机理探讨

根据以上的分析,我们认为在溶剂热的高温高压环境中,四水醋酸钴和尿素在乙醇和水混合溶剂中在SDS的作用下自组装成斜方六面体结构的碳酸钴,然后在焙烧过程中转化为具有纳米孔结构的 Co_3O_4 纳米材料。尿素溶液在60℃以上就开始慢慢释放出氨气和二氧化碳,然后二氧化碳水解形成碳酸根离子,碳酸根离子再与钴离子结合产生碳酸钴沉淀。其主要反应式如下:



然后碳酸钴在空气中焙烧转变为 Co_3O_4 :



本实验中,SDS对形成斜方六面体结构起到至关重要的作用。

2.7 样品的电化学性能的测试

为了研究所合成的斜方六面体结构的电化学性能,我们对样品1 Co_3O_4 进行了循环伏安和充放电性能的测试。法拉第准电容器的电容主要来源于电极材料自身的氧化还原过程,可以通过循环伏安图的阳极电流或阴极电流来估算电容。

图7是样品1 400℃热处理得到的 Co_3O_4 电极在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH溶液中的循环伏安曲线和充放电

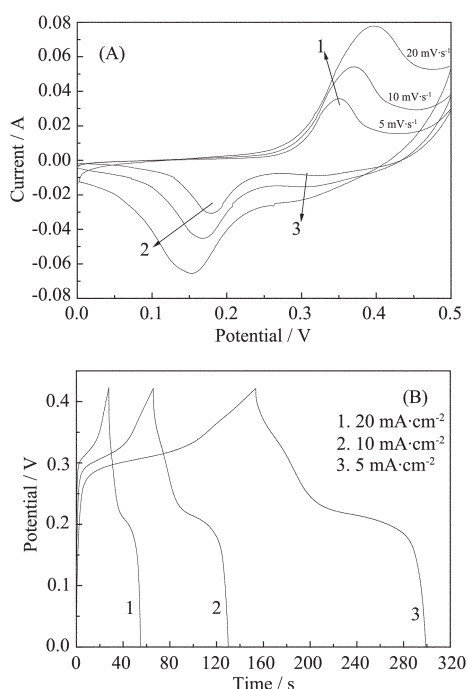
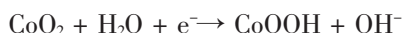


图 7 (A)不同扫描速度下 Co_3O_4 电极的循环伏安曲线;
(B)不同电流密度下 Co_3O_4 电极的充放电曲线

Fig.7 (A) CV curves of Co_3O_4 electrode at different scan rates. (B) Charge-discharge curves of Co_3O_4 electrode at different current densities

曲线。由图 7A 可见,随着扫描速率的增加,峰 1(氧化)的电位正移,峰 2(还原)的电位负移,峰电流逐渐增大。峰 3(还原)随扫描速率的增加而逐渐消失,这是由于峰 2 与峰 3 随扫描速率的增加而逐渐重叠所致。峰 1,峰 3,峰 2 分别对应 3 个电化学反应:



Co_3O_4 电极表面发生的上述快速氧化还原反应是电极产生法拉第准电容的原因。

图 7B 所示是样品 1 400 °C 热处理得到的 Co_3O_4 电极在不同的电流密度下的充放电曲线图。由图可

知,在 0~0.42 V 的电压范围内,电容器的平均放电比电容 C_p 的公式: $C_p = I\Delta t / (m\Delta v)$, 式中: I : 充放电电流, A; Δt : 放电的时间; m : 电极材料活性物质的用量, g; Δv : 放电电压的范围, 0.42 V。据此公式可计算出: 在 5、10 和 20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, Co_3O_4 电极的放电比电容分别为 223.4、194.8 和 166.4 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。小电流密度放电时的比电容比大电流密度放电时的比电容大。这是由于小电流放电能够提高电极材料中活性物质的利用率,使放电比较完全,因而比电容较大。

3 结 论

本实验采用溶剂热方法,以 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /尿素/SDS/乙醇和水为体系合成了具有斜方六面体结构的碳酸钴,进一步经热处理得到具有斜方六面体结构的纳米孔 Co_3O_4 。这种合成纳米孔 Co_3O_4 的方法,简单易行。

参考文献:

- [1] Xu R, Zeng H C. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(4):926~930
- [2] Takada S, Fujii M, Kohiki S, et al. *Nano. Lett.*, **2001**, **1**(7): 379~382
- [3] Zhang Y C, Tagawa H, Asakura S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**:4345~4350
- [4] Feng J, Zeng H C. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:2829~2835
- [5] Li W Y, Xu L N, Chen J. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, **15**(5): 851~857
- [6] Yang H M, Hu Y H, Zhang X C, et al. *Mater. Lett.*, **2004**, **58** (3-4):387~389
- [7] Cheng C, Serizawa M, Sakata H, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **1998**, **53**(3):255~230
- [8] Guan H Y, Shao C L, Wen S B, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, **82**(3):1002~1006
- [9] Cote L J, Teja A S. *J. Mater. Res.*, **2002**, **17**(9):2410~2416
- [10] Zhao Z G, Geng F X, Cheng H M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(10):3848~3852