



草酸沉淀法合成自组装纳米 Co_3O_4 及性质

侯相钰 冯 静* 刘晓寒 王敬平 张密林

(哈尔滨工程大学, 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150001)

关键词: Co_3O_4 ; 沉淀法; 自组装; 一维

中图分类号: O614.81⁺2; TQ138.1⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0525-04

Synthesis and Characterizations of Self-assembled Nano Co_3O_4 by Oxalate-precipitation Method

HOU Xiang-Yu FENG Jing* LIU Xiao-Han WANG Jing-Ping ZHANG Mi-Lin

(Key Laboratory of Superlight Materials & Surface Technology, Ministry of Education,
Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract: A template-free route without adjusting the pH value of the system was suggested to synthesize self-assembled one-dimensional Co_3O_4 at room temperature. XRD, SEM, vibrating sample magnetometer(VSM) and cyclic voltammogram were used to investigate the crystal structure, morphologies, magnetic and electrical properties. Results show that the products are in pure cubic Co_3O_4 phase with a space group of $Fd\bar{3}m(227)$. The morphologies of all the synthesized samples are self-assembled nanorods or nanowires. The obtained Co_3O_4 shows paramagnetism at room temperature and good capacitive behavior in cyclic voltammetry curves. The influences of sintering temperature and sodium dodecyl sulfate(SDS) on the morphologies were also studied.

Key words: Co_3O_4 ; precipitation method; self-assembled; one-dimension

一维纳米材料具有高比表面积, 表现出很多奇特的物理和化学性能, 因此一维纳米材料的合成和性质引起了人们的广泛关注^[1-5]。目前, 合成一维纳米氧化物的方法很多, 如模板法合成一维纳米铁氧化物^[6]、水热法合成 $\gamma\text{-MnOOH}$ 纳米棒^[7]、静电纺丝法合成 V_2O_5 和 TiO_2 纳米纤维^[8-9]等等。纳米 Co_3O_4 在压敏陶瓷^[10]、催化剂^[11-12]、传感器^[13]、电极^[14-15]等方面有着广泛的应用。合成不同形态纳米 Co_3O_4 的研究也取得了一定的进展, 例如, 叶向果等^[16]在微乳液环境中进行水热反应再经热分解后制备出了蒲公英状、剑麻

状以及捆绑式 3 种不同形貌的 Co_3O_4 ; 李卫民等^[17]通过采用温和的水热-热解法得到具有一维结构的前驱体, 热解前驱体制备了具有一维结构的 Co_3O_4 多晶; Li 等^[18]以浸渍法在不同基底上合成一维 Co_3O_4 阵列, Varghese 等^[19]以钴箔加热法在钴箔的表面上合成出 Co_3O_4 纳米线, 并研究了其机械性能。但由于 Co_3O_4 的晶体结构为对称性高的立方相, 合成一维纳米 Co_3O_4 通常需要加入辅助模板或表面活性剂等^[20]。廖春发等^[21]用草酸钴热分解可制得颗粒状和树枝状的 Co_3O_4 , 但目前用这种方法制备一维自组装型

收稿日期: 2009-10-13。收修改稿日期: 2009-11-06。

高等学校博士学科点专项科研基金新教师基金(No.20070217060); 黑龙江省自然科学基金(No.B2007-08); 国家自然科学基金(No.NSFC 20801016)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fengjing@hrbeu.edu.cn

第一作者: 侯相钰, 女, 27 岁, 在读博士; 研究方向: 特殊形态磁性氧化物。

Co_3O_4 的研究还不多。

本工作以草酸及钴盐为原料,在不需要调节 pH、无需加热的条件下合成草酸钴,经焙烧制备纯度较高的自组装型 Co_3O_4 纳米线或纳米棒,并研究了其磁性和电学性质。

1 实验部分

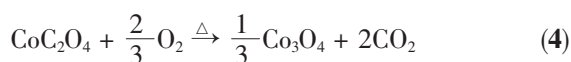
1.1 试剂

以硝酸钴(分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心)、十二烷基硫酸钠(SDS)(分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心)、草酸(分析纯,天津兴泰试剂公司)、氢氧化钾(分析纯,天津耀华化学试剂有限公司)、石墨(优级纯,哈尔滨市新达化工厂)、乙炔黑(优级纯,哈尔滨市新达化工厂)、聚四氟乙烯(PTFE)(优级纯,哈尔滨市新达化工厂)为原料。

1.2 Co_3O_4 的合成及表征

首先配制 100 mL 饱和草酸,称取 1.176 g 硝酸钴加入到 100 mL 饱和草酸中;室温下磁力搅拌 1 h,出现大量的淡粉色沉淀;将得到的沉淀依次用乙醇和蒸馏水洗涤数次后 80 °C 下烘干;分别在 500、800 和 900 °C 焙烧 6 h,即可分别得到黑色的 Co_3O_4 样品 S500、S800 和 S900。在磁力搅拌时加入 0.25 g SDS 作为添加剂经 800 °C 焙烧 6 h,得到黑色的 Co_3O_4 样品 SSDS。

主要反应方程式如下:



利用 XRD 测定样品的晶体结构,日本理学 TT R-III 多功能 X 射线衍射仪,铜靶,波长 0.15418 nm,靶电压 40 kV,电流 150 mA,扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步进角度 0.01° ,扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。利用振动样品磁强计测量样品的磁性,仪器型号:JDM-14D,最大磁场:2T。利用扫描电子显微镜观测样品的形貌,日本 S-4800 冷场发射电子显微镜,加速电压为 15 kV。采用美国 Princeton Applied Research 公司的 Computerized VMP3/Z potentiationstat 对研究电极进行循环伏安测试。

1.3 电极的制备及电化学性能测试

将 Co_3O_4 样品、石墨、乙炔黑和聚四氟乙烯(PTFE)乳液按质量比 75:10:10:5 混合,同时加入适

量的乙醇进行分散,水浴加热,使乙醇微沸破乳,在泡沫镍(长沙产)上涂布成面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的电极,在 10 MPa 的压力下压制成研究电极。

以上述电极为研究电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,2 cm×2 cm 铂片作辅助电极,5 mol·L⁻¹ KOH 溶液为电解液,组成三电极体系。进行循环伏安测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 Co_3O_4 样品的 XRD 图。由图可知,按照共沉淀法合成的 Co_3O_4 出现的特征衍射峰的位置与 PDF 标准卡片(No.80-1532, Co_3O_4)中的衍射峰一一对应,无任何明显杂峰。表明沉淀法合成的样品均为单相立方结构的 Co_3O_4 ,空间群为 $Fd\bar{3}m(227)$ 。升高温度所得样品的衍射峰强度增强,说明样品的结晶度随温度的升高而增大。加入添加剂 SDS 后,样品的衍射峰峰强降低,这是由于 SDS 的影响,改变了产物成核和生长的速率,使得到的样品颗粒明显变小,引起衍射峰强度降低。但无杂相峰出现,说明高温烧结后,添加剂完全除去,仍能得到单相 Co_3O_4 。

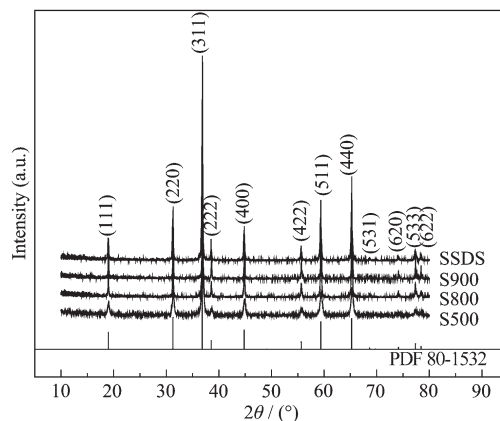
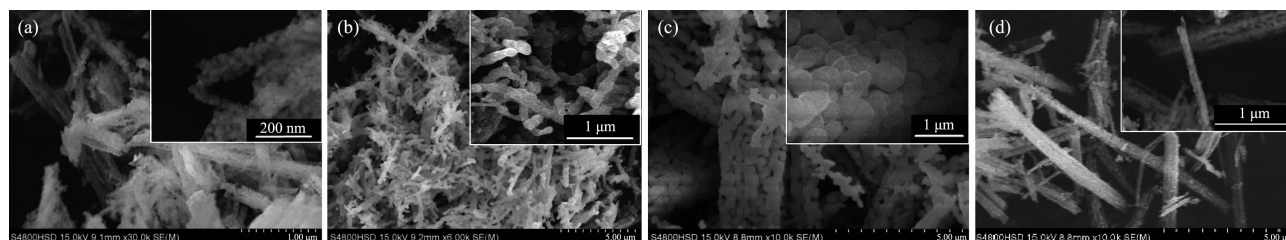


图 1 Co_3O_4 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Co_3O_4 samples

2.2 SEM 分析

图 2 为 Co_3O_4 样品的 SEM 图片。由图可知,所得样品均为由颗粒自组装成的纳米线或纳米棒,并且纳米 Co_3O_4 的形状随着合成条件发生明显变化。在焙烧温度为 500 °C 的条件下,样品 S500 是由粒径约为 20 nm 的小颗粒沿一定方向堆积自组装成的纳米线结构。纳米线直径为 20~50 nm,颗粒之间相互结合不是很紧密。同时,纳米线进一步沿特定方向自组装成纳米棒。纳米棒的直径为 50~200 nm,长约

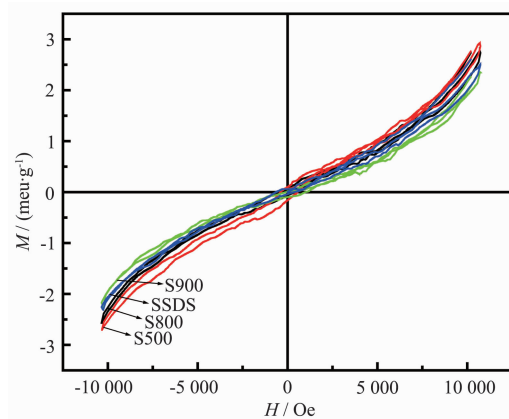
图2 Co_3O_4 样品的 SEM 图片Fig.2 SEM images of Co_3O_4 samples

为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。在焙烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,得到样品 S800 为由直径约 100 nm 的小颗粒沿一定方向自组装成的纳米线。纳米线的直径约为 100 nm ,长为 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$,长径比约 30。可以发现,S800 的颗粒之间相互结合紧密且多呈单粒子排列,形成的线状结构较细,没有像样品 S500 那样进一步自组装。当焙烧温度继续升到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品 S900 中的颗粒粒径增加到 $200\sim 400\text{ nm}$ 左右,小颗粒紧密堆积成棒状结构,直径约为 $2\text{ }\mu\text{m}$,长约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。对比不同合成条件制备的 Co_3O_4 形貌,发现样品颗粒尺寸随合成温度的升高逐渐增大: $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下粒径约为 $20\sim 50\text{ nm}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 约为 100 nm ,而 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下颗粒粒径增加到 $200\sim 400\text{ nm}$ 。当加入 SDS 作为添加剂时(样品 SSDS),由于添加剂的辅助作用所得到样品的粒径更加细小且均匀,颗粒直径约为 10 nm 。而且所得到的 Co_3O_4 纳米棒的形状更为规整,且分散性良好,纳米棒直径为 $100\sim 500\text{ nm}$,长为 $15\sim 20\text{ }\mu\text{m}$,长径比大于 10。

廖春发等^[21]直接热分解草酸钴制备 Co_3O_4 时发现分解温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到的是针状或树枝状的 Co_3O_4 ,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到的为球形 Co_3O_4 。与之不同的是本工作发现分解温度在 $500\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,以草酸沉淀法合成的 Co_3O_4 的形貌均为纳米线或纳米棒。这主要是因为制备草酸钴时需要搅拌较长时间 (1 h),在搅拌过程中钴离子与草酸在线速度方向接触几率较大,进而使晶体在线速度方向生长速度远大于横向生长速度,易于取向生长^[22]。正是由于合成的草酸钴具有取向性,使热分解得到的 Co_3O_4 在高温下仍然保持了纳米棒或纳米线形貌。

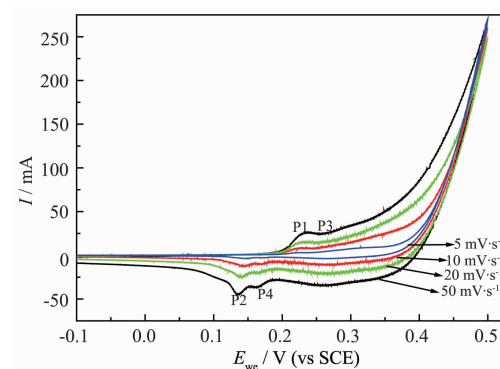
2.3 磁性分析

图 3 为 Co_3O_4 在常温下的磁滞回线,由图可以看出在室温下,产物的磁化强度基本上和外加磁场成线性关系,其矫顽力(H_c)和剩余磁化强度(M_s)均接近 0,由此可知,所得 Co_3O_4 样品在常温下均表现为顺磁性,与 Hayakawa 等^[23]报导的室温表现顺磁性相一致。

图3 Co_3O_4 样品在室温下的磁滞回线Fig.3 Magnetism hysteresis loops of the Co_3O_4 samples at room temperature

2.4 循环伏安测试

图 4 为不同扫描速度下 Co_3O_4 电极(样品 SSDS)在 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 溶液中的循环伏安曲线。电极的循环伏安曲线未呈现规则的矩形特征,表明该电极材料中赝电容和双电层电容同时存在^[24]。 Co_3O_4 电极在工作范围内显示出良好的电容特征,有 2 对较强的氧化还原峰。其中,P1 峰对应 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} 的过程,P2 峰对应其逆过程;P3 峰对应 Co^{3+} 氧化成 Co^{4+} 的过程,P4 峰对应 Co^{4+} 还原成 Co^{3+} 的过程^[25]。由图 4

图4 不同扫描速度下 Co_3O_4 (样品 SSDS)电极的循环伏安曲线Fig.4 CV curves of Co_3O_4 (sample SSDS) electrode at different scanning rates

可知以这种方法合成的 Co_3O_4 样品在测试的扫描速度范围内($5\sim 50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)随着扫描速度的增大峰电流逐渐增大,表明电极上发生了快速的可逆氧化还原反应。同时随着扫描速度的增大阳极峰正移,阴极峰负移,这是由极化所造成。

3 结 论

以简单的草酸沉淀法,在无外加模板的条件下,合成了由颗粒自组装成的单相 Co_3O_4 纳米棒或纳米线,并且产物的形态受焙烧度影响。加入 SDS 作为添加剂,可以改善纳米棒形貌,得到形态规整分散性良好的 Co_3O_4 纳米棒。所得 Co_3O_4 在室温下都表现为顺磁性,循环伏安测试结果表明,在 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中, $-0.1\sim 0.5\text{ V}$ (vs SCE)电位范围内, Co_3O_4 具有良好的电容性能。

参考文献:

- [1] CHEN Wen(陈 文), PENG Jun-Feng(彭俊锋), MAI Li-Qiang(麦立强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(2):147-151
- [2] Zhang L Y, Xue D S, Fen J, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, **305**(1):228-232
- [3] ZHANG Song(张 颂), LIU Gui-Xia(刘桂霞), DONG Xiang-Ting(董相廷), et al. *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**, **30**(1):7-10
- [4] Zhang L Y, Zhang Y F. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2009**, **321**(5):L15-L20
- [5] Mbenkum B N, Barrena E, Zhang X N, et al. *Nano Lett.*, **2006**, **6**(12):2852-2855
- [6] Zhang D G, Tong Z W, Xu G Y, et al. *Solid State Sci.*, **2009**, **11**(1):113-117
- [7] TANG Xing-Fu(唐幸福), LI Jun-Hua(李俊华), CHEN Jing-Huan(陈景欢), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(9):1468-1473
- [8] Viswanathamurthi P, Bhattarai N, Kim H Y, et al. *Scripta Mater.*, **2003**, **49**(6):577-581
- [9] WANG Li-Fang(王丽芳), ZHAO Yong(赵 勇), JIANG Lei(江 雷), et al. *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**, **30**(4):731-734
- [10] CHAO Quan-Xi(曹全喜), ZHOU Xiao-Hua(周晓华), CAI Shi-Dong(蔡式东), et al. *Piezoelectrics and Acousto-optics (Yadian Yu Shengguang)*, **1996**, **18**(4):260-263
- [11] JIA Ming-Jun(贾明君), ZHANG Wen-Xiang(张文祥), TAO Yu-Guo(陶玉国), et al. *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1999**, **20**(4):637-639
- [12] LIAO Shao-Jun(廖少军), DENG You-Quan(邓友全). *J. Mol. Catal. (Fenzi Chuihua)*, **2001**, **15**(4):263-266
- [13] Teng F, Yai W Q, Zheng Y F, et al. *Talanta*, **2008**, **76**(5):1058-1064
- [14] HAN Min(韩 敏), ZHANG Wen-Li(张文莉), SHI Nai-En(石乃恩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(5):797-802
- [15] HUANG Ke-Long(黄可龙), ZHENG Wen-Wen(曾雯雯), YANG You-Ping(杨幼平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(9):1555-1560
- [16] YE Xiang-Guo(叶向果), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), MI Hong-Yu(米红宇), et al. *Chin. J. Chem. Phys. (Huaxue Wuli Xuebao)*, **2008**, **24**(6):1105-1110
- [17] ZHANG Wei-Min(张卫民), ZHANG Yu(张 玉), DONG Guang-Ming(董光明), et al. *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**, **27**(10):1791-1794
- [18] Li Y G, Tan B, Wu Y Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(44):14258-14259
- [19] Varghese B, Zhang Y S, Dai L, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**(10):3226-3232
- [20] CHEN You-Chun(陈友存), ZHANG Yuan-Guang(张元广). *Chin. J. Chem. Phys. (Huaxue Wuli Xuebao)*, **2004**, **17**(4):481-484
- [21] LIAO Chun-Fa(廖春发), LIANG Yong(梁 勇), CHEN Hui-Huang(陈辉煌). *Chinese J. Nonferrous Metals (Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2004**, **14**(12):2131-2136
- [22] LIU Cheng-Yan(刘成雁), LI Zai-Yuan(李在元), LIU Hai-Ying(刘海英), et al. *China Nonferrous Metallurgy (Zhongguo Youse Yejin)*, **2006**, **35**(3):34-36
- [23] Hayakawa Y, Kohiki S, Sato M, et al. *Physica E*, **2001**, **9**(2):250-252
- [24] CHEN Jie(陈 洁), HUANG Ke-Long(黄可龙), LIU Su-Qin(刘素琴). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(4):621-626
- [25] WANG Xing-Lei(王兴磊), HE Kuan-Xin(何宽新), ZHANG Xiao-Gang(张校刚). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(6):1019-1022