

# Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米棒的溶剂热合成及形成机理分析\*

陈友存\*\* , 张元广

( 安庆师范学院化学系, 安庆 246011 )

**摘要:** 以  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为主要原料,  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂, 在油酸和正十二烷烃的混合溶液中, 利用溶剂热技术于  $160^\circ\text{C}$  反应 10 h, 成功地合成了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒. 用 X 射线粉末衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和振动样品磁强计 (VSM) 等手段对产物进行了表征, 并对产物的形成机理进行了初步分析. 结果表明, 产物为立方型  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纯相, 优化实验条件可得到棒状  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 其平均尺寸约为  $25 \times 100$  nm.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒的形成与微乳液的棒状结构有关, 棒状结构的胶束是形成这种纳米棒的模板. 在室温下, 产物的矫顽力 ( $H_c$ ) 为 353 Oe, 剩余磁化率 ( $M_r$ ) 为 0.4 emu/g.

**关键词:** 溶剂热; 合成; 纳米棒;  $\text{Co}_3\text{O}_4$

中图分类号: O648 文献标识码: A

## Synthesis and Formation Mechanism of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanorods by a Solvothermal Process\*

Chen Youcun\*\* , Zhang Yuanguang

( Department of Chemistry, Anqing Teacher's College, Anqing 246011 )

**Abstract**  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods have been synthesized at  $160^\circ\text{C}$  for 10 h in the solution of oleic and n-cetane by an emulsion-solvothermal method using  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as starting materials. The as-prepared product was characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), and vibrating sample magnetometer (VSM). The formation mechanism of the prepared product was analyzed based on formation of rod-like micelles of oleic acid. Cobalt ions can migrate into the micelle core for the nucleation and growth of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . The results show that the as-prepared  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods are with the average size  $25 \times 100$  nm and in the cubic phase. The magnetic susceptibility meets about linearly with the applied magnetic field at room temperature, and the coercivity ( $H_c$ ) and remanent magnetization ( $M_s$ ) values of the product at room temperature are 353 Oe and 0.4 emu/g, respectively. This simple route is also expanded to synthesize other materials with the rod-like morphology.

**Keywords** Solvothermal, Synthesis, Nanorod,  $\text{Co}_3\text{O}_4$

### 1 引言

钴的氧化物中,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  是一种被广泛用于电化学、磁性材料和催化剂等方面<sup>[1-4]</sup>的无机材料. 高纯

度的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  还是制造热敏、压敏电极及彩色电视机玻壳的重要材料.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  具有尖晶石结构,  $\text{Co}^{2+}$  占据八面体位, 具有较高的晶体场稳定化能, 在空气中低于  $800^\circ\text{C}$  十分稳定, 可作为优良的催化剂材料<sup>[4]</sup>.

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20171001) and Key Technologies Researched Program of Anhui province (01012038).

\*\* Corresponding author, E-mail: huaxue@aqtc.edu.cn Received 31 November 2003; in final form 2 March 2004.

纳米尺寸的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在上述的用途中可望有着新的特性. 因此, 探索  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米粉体的合成技术和形状控制具有重要意义.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的传统合成方法常采用灼烧或热分解法<sup>[3]</sup>, 这些方法所得的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉末活性差、纯度低、粒度大、且粒度分布宽. 还原-氧化法<sup>[3-6]</sup>、溶胶-凝胶或水热法<sup>[7]</sup>和声化学法<sup>[8]</sup>均可用来制备球形的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米颗粒. 球形或规则形状的立方体状的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  已有报道<sup>[1,3,4,7,8]</sup>, 棒状的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米晶报道很少, 而棒状的颗粒在光学、磁学等物理性质会发生改变, 如棒状的三氧化钨的发光强度大大高于纳米颗粒<sup>[9]</sup>. 而且, 纳米棒或纳米线在纳米器件上有着重要的应用前景. 也正由于此, 一维纳米材料的制备和性能研究在纳米材料的研究中受到广泛关注, 多种一维或准一维的材料如碳纳米管<sup>[10-12]</sup>、金属<sup>[13-19]</sup>和复合氧化物纳米线<sup>[20-22]</sup>均被成功制备出来. 溶剂热法是制备非氧化物纳米材料的重要方法<sup>[23]</sup>. 在本工作中, 我们以二价钴的无机盐为原料, 用双氧水作氧化剂, 用微乳-溶剂热合成了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒.

## 2 实验

### 2.1 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米棒的合成

将 2.5 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (A. R.) 放入容积为 100 mL 聚四氟乙烯容器中, 用 10 mL 的油酸溶解, 然后加入 60 mL 正十二烷烃和 10 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 将此聚四氟乙烯容器装进不锈钢容器内, 密封. 160℃ 热处理 10 h, 然后, 自然冷却至室温. 将反应混合物离心分离, 所得的黑色沉淀依次用蒸馏水、无水乙醇各洗涤三次, 80℃ 真空干燥 2 h, 得到最终产物.

### 2.2 表征与测试

用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) 分析产物的物相; 用日本日立 H-800 透射电子显微镜观测产物的形貌和粒径; 用 BHV-55 型振动样品磁强计测量产物在室温下的磁性.

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

图 1 为产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒的 XRD 图谱. 由图 1 可见,  $d$  值与强度均与 JCPDS 卡(42-1467)上的立方相  $\text{Co}_3\text{O}_4$  衍射数据一致, 无任何杂质峰, 且各衍射峰出现宽化现象. 表明所得产物为立方型  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纯相. 根据衍射数据计算出晶格常数  $a = 0.807 \text{ nm}$ , 参

照图中晶面(220)衍射峰的半峰宽, 根据 Scherrer 公式计算出产物的平均晶粒尺寸为 25 nm.

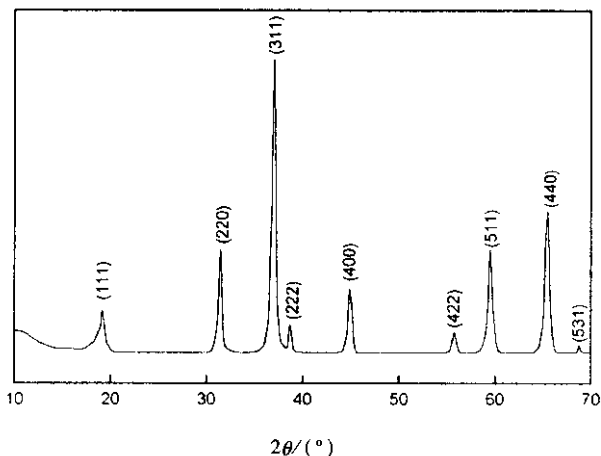


图 1 产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of as-prepared  $\text{Co}_3\text{O}_4$

### 3.2 TEM 分析

图 2 为产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒的 TEM 照片. 从照片上看,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  主要以棒的形状存在, 并且纳米棒的长短和粗细不很均一, 平均尺寸约为  $25 \times 100 \text{ nm}$ . 棒的直径与(220)晶面宽化计算的平均晶粒尺寸 25 nm 相当.



图 2 产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒的 TEM 照片 ( $\times 100000$ )

Fig. 2 TEM image of as-prepared  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods ( $\times 100000$ )

### 3.3 VSM 分析

图 3 为产物在室温下的磁滞回线图. 从图 3 中可以看出, 在室温下, 产物的磁化率基本上和外加磁场成线性关系, 其矫顽力 ( $H_c$ ) 和剩余磁化率 ( $M_s$ ) 分别为 353 Oe 和 0.4 emu/g, 由此可知产物属铁磁性物质.

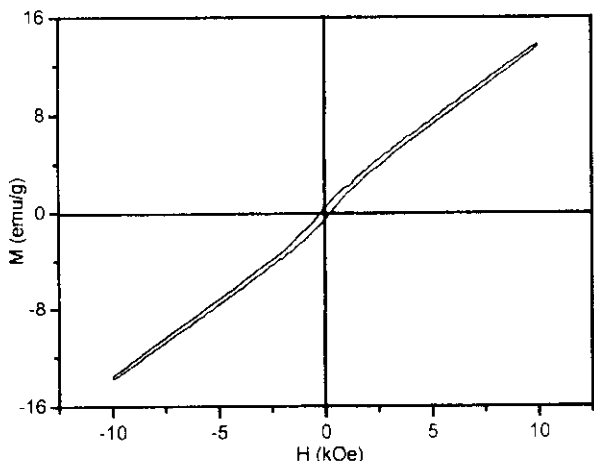


图 3 产物在室温下的磁滞回线图

Fig.3 Room temperature M-H hysteresis loop of the products

### 3.4 形成机理分析

在本实验中,根据临界胶束浓度模型(CMC),

找到一个能形成棒状胶束的合成体系,然后在这个体系中来合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒.为此,我们分别选择了油酸和甲酰胺、油酸和乙二醇、油酸和 1,4-二氧六环、油酸和正十二烷烃等四种体系来合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .实验结果表明,在前三种体系中均未得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒,原因可能是由于甲酰胺、乙二醇和 1,4-二氧六环等属于低分子量的极性有机物,它们具有很强的水溶性,使油酸表面活性剂在这些物质的溶液中不易形成棒状胶束.在最后一种体系中,我们按照上述实验条件,通过调整油酸和正十二烷烃的比例,找到了合适的体积比,得到了较理想的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒.我们发现,当油酸和正十二烷烃的体积比为 2:1 时,得到的纳米棒的数目较少且出现大量的团聚球形颗粒(图 4a);当体积比为 1:4 时,得到的纳米棒的数目较少且出现部分细小球形颗粒(图 4b);当体积比为 1:6 时,得到的纳米棒数目较多(图 2).



(a) 2:1



(b) 1:4

图 4 两种不同体积比合成的纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 TEM 照片(  $\times 100000$  )

Fig.4 TEM images of the prepared  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with the volume ratio of oleic acid to dodecane (  $\times 100000$  )

由于油酸是亲油性表面活性剂,正十二烷烃属于长链烷烃,油酸易在长链烷烃中形成棒状胶束.图 5 为棒状胶束的断面示意图,油酸的烷基长链朝向正十二烷,而羧基则朝向胶束内侧.在反应中,  $\text{Co}^{2+}$  迁移到棒状胶束内反应,棒状胶束起到了“软模板”的作用.在“软模板”受限的空间内成核后,生长成纳米棒状的纳米晶.由于在微乳体系中引入了双氧水,使二价钴的价态升高,得到的产物是  $\text{Co}_3\text{O}_4$  而不是  $\text{CoO}$  或  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .与制备出  $\text{CoO}$  或  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,然后在空气中氧化成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的传统方法相比,微乳-水热法制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的纯度更高且团聚少,并可望有着更好的磁学和催化性能.

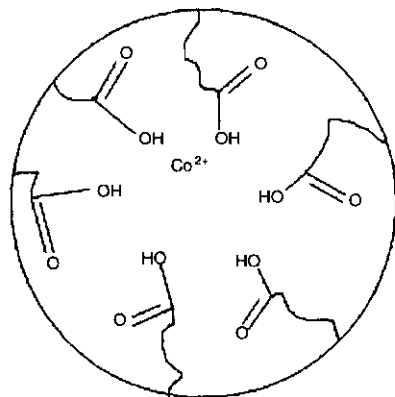


图 5 棒状胶束形成过程示意图

Fig.5 Graphic interpretation for the formation of rod-like micelles

## 4 结 论

利用油酸在正十二烷烃中形成棒状反相胶束为模板,利用溶剂热技术促使 Co 离子在胶束内部反应、成核和生长成功地合成了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米棒,该纳米棒的平均尺寸约为 25 × 100 nm. 表明棒状反相胶束可望成为纳米线或纳米棒合成的模板,发展该方法有可能合成出其它氧化物纳米棒,有关这一方面的工作正在进行中.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Tanaka S , Fujii M , Kohiki S , Babasaki T , Deguchi H , Mitome M , Oku M. *Nano Lett.* , 2001 , **1** : 379
- [ 2 ] Huang Jingping ( 黄金萍 ) , Hang Guopei ( 杭国培 ) . *Spectroscopy and Spectral Analysis* ( 光谱学与光谱分析 ) , 1999 , **19** : 421
- [ 3 ] Xu Z P , Zeng H C. *Chem. Mater.* , 2000 , **12** : 3459
- [ 4 ] Xu R , Zeng H C. *J. Phys. Chem. B* , 2003 , **107** : 926
- [ 5 ] Verelst M , Ely T O , Amiens C , Snoeck E , Lecante P , Mosset A , Respaud M , Broto J M , Chaudret B. *Chem. Mater.* , 1999 , **11** : 2702
- [ 6 ] Ni Y , Ge X , Zhang Z , Liu H , Zhu Z , Ye Q. *Mater. Res. Bull.* , 2001 , **36** : 2383
- [ 7 ] Hao Y , Teja A S. *J. Mater. Res.* , 2003 , **18** : 415
- [ 8 ] Srivastava D N , Perkas N , Seisenbaeva G A , Koltypin Y , Kessler V G , Gedanken A. *Ultrasonics Sonochem.* , 2003 , **10** : 1
- [ 9 ] Lee K , Seo W S , Park J. *J. Am. Chem. Soc.* , 2003 , **125** : 3408
- [ 10 ] Odom T W , Huang J L , Kim P , Lieber C M. *J. Phys. Chem. B* , 2000 , **104** : 2794
- [ 11 ] Bockrath M , Liang W , Bozovic D , Hafner J H , Lieber C M , Tinkham M , Park H. *Science* , 2001 , **291** : 283
- [ 12 ] Huang Hui ( 黄辉 ) , Zhang Wenkui ( 张文魁 ) , Ma Chun-an ( 马淳安 ) . *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 2003 , **16** : 131
- [ 13 ] Peng X , Manana L , Yang W , Wickham J , Sher E , Kadavanich A , Alivisatos A P. *Nature* , 2000 , **404** : 59
- [ 14 ] Park S J , Kim S , Lee S , Khim Z G , Char K , Hyeon T. *J. Am. Chem. Soc.* , 2000 , **122** : 858
- [ 15 ] Puntès V F , Krishnan K M , Alivisatos A P. *Science* , 2001 , **291** : 2115
- [ 16 ] Morales A M , Lieber C M. *Science* , 1998 , **279** : 208
- [ 17 ] Holmes J D , Johnson K P , Doty R C , Korgel B A. *Science* , 2000 , **287** : 1471
- [ 18 ] Thurn-Albrecht T , Schotter J , Kastle G A , Emley N , et al. *Science* , 2000 , **290** : 2126
- [ 19 ] Gudixsen M S , Lieber C M. *J. Am. Chem. Soc.* , 2000 , **122** : 8801
- [ 20 ] Xia Weidong ( 夏维东 ) , Wang Dazhi ( 王大志 ) , Zhang Shuyuan ( 张庶元 ) . *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 2003 , **16** : 1
- [ 21 ] Lei Y , Zhang L D. *Chem. Phys. Lett.* , 2001 , **338** : 231
- [ 22 ] Liang C H , Meng G W , Wang G Z , Wang Y W , Zhang L D , Zhang S Y. *Appl. Phys. Lett.* , 2001 , **78** : 3202
- [ 23 ] Li Yadong ( 李亚栋 ) , Li Chenwei ( 李成维 ) , Qian Yitai ( 钱逸泰 ) . *Chem. J. Chin. Univ.* ( 高等学校化学学报 ) , 1997 , **18** : 1921