

# 固相反应共生-升华氯化铵法 制备纳米四氧化三钴

胡启阳 袁志庆 李新海 王志兴 常晓燕 罗文斌  
(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:**以  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为原料, 采用室温固相反应首先制备出前驱体, 然后在  $350^\circ\text{C}$  热分解并升华  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 h, 获得了平均粒径为 30 nm、分布均匀、无团聚的纳米四氧化三钴粉体, 用 X 射线衍射、透射电镜和扫描电镜对产物的组成、大小和形貌进行了表征。

**关键词:** 纳米四氧化三钴; 固相反应; 升华

中图分类号: TF123; TQ138.12

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)06-0046-02

## Preparation of nanometric $\text{Co}_3\text{O}_4$ by solid-state reaction and sublimating $\text{NH}_4\text{Cl}$

HU Qi-yang, YUAN Zhi-qing, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, CHANG Xiao-yan, LUO Wen-bin

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

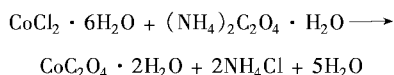
**Abstract:** The precursors  $\text{CoCl}_2$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  were prepared by solid state reaction with  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  at ambient temperature. Nanophase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with average of 30 nm was obtained by decomposing  $\text{CoCl}_2$  and sublimating  $\text{NH}_4\text{Cl}$  at  $350^\circ\text{C}$  for about 2 h. The composition, particle size, appearance and properties of the product were studied by using X ray diffractometry (XRD), transmission electronic microscopy (TEM) and scanning electronic microscopy (SEM).

**Key words:** nanometric  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; solid-state reaction; sublimate

纳米四氧化三钴 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 广泛应用于锂离子电池、硬质合金、催化剂、颜料、有色玻璃、磁性材料、陶瓷等方面, 其中电子工业中要求其纯度高、粒度细、粒径分布范围窄、烧结性好。常用的制备方法有液相控制沉淀法<sup>[1]</sup>、溶胶法<sup>[2-3]</sup>、流变相法<sup>[4]</sup>等, 大多包括湿法流程, 原料利用率不高, 制备流程长, 工艺复杂和洗涤困难, 容易出现团聚并造成环境污染。用室温固相反应法制备纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉体<sup>[5]</sup>具有工艺简单、产率高、易操作、无需溶剂、污染少等优点, 但对前驱物仍然要洗涤除去固相反应的共生产物, 仍然难以避免出现团聚现象。笔者采用固相反应共生-升华氯化铵法制备出了纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 避免了洗涤工艺, 同时避免了团聚现象, 之前尚未见文献报道。

## 1 实验部分

常温下固态  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  在一定条件下会发生如下反应:



$\text{NH}_4\text{Cl}$  在  $340^\circ\text{C}$  下升华,  $\text{H}_2\text{O}$  也可加热除去, 不

需要对前驱体进行洗涤便可除去固相反应共生物。

### 1.1 试剂和仪器

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 均为分析纯。

X 射线衍射仪 (XRD), D/max-III 型, 日本理学, Cu 靶  $K_\alpha$ , 管电压为 35 kV, 管电流为 35 mA, 狭缝 DS/SS  $1^\circ$ , RS 为 0.3 mm; 透射电子显微镜 (TEM), 日本日立 H-700; 扫描电镜 (SEM), 英国 Leicas 440 型。

### 1.2 实验步骤

以摩尔比 1:1.2 的比例准确称取  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 置于玛瑙研钵中, 充分混合后进行研磨。当研磨 5 min 左右出现黏稠, 然后颜色由深红色变成紫色, 20 min 后逐渐干爽, 颜色变成粉红色, 得到前驱物, 再将前驱物在  $80^\circ\text{C}$  下干燥 2 h。

由于氯化铵的升华温度为  $340^\circ\text{C}$ , 故将前驱物置于马福炉中加热至  $350^\circ\text{C}$  并保持 2 h。所得黑色产物即为纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉体。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体分析

在研磨过程中, 混合物变黏稠, 表明有结晶水的

释放,反应已经开始;随着颜色的变化说明反应进一步进行;最后变成粉红色,表明混合物中的主体变成了  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ ,生成的  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  重新吸收结晶水,因此混合物又逐渐变干爽。图1为前驱体的 XRD 图谱,符号“×”、“○”和“√”分别表示  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的特征峰。从图中可以看出前驱体主要成分为  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和少量剩余的  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,图中没有出现  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的峰,表明固相反应完全。

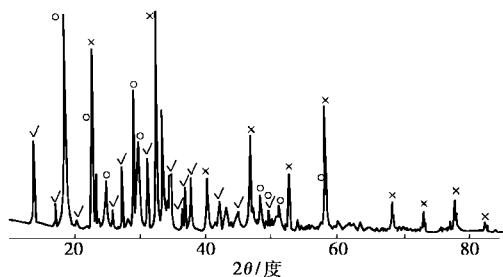


图1 前驱体的 XRD 图谱

## 2.2 产物的 X 射线衍射分析

图2为产物的 XRD 图谱,其峰位置和强度与 JCPDS 卡上的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  标准图谱基本一致,属立方晶型,图中杂质峰很少;同时用化学分析法测得产物中 Co 的含量为 73.41%,与理论值 73.42% 相接近,用电感耦合等离子体(ICP)原子光谱发射仪测定出产物的微量杂质元素的总含量小于 0.03%,表明产物比较纯,确实为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,并由谢乐公式计算出平均粒径为 29.8 nm。

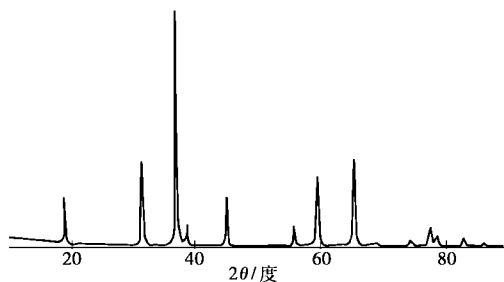


图2 纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 XRD 图谱

## 2.3 产物的扫描电镜与透射电镜分析

图3、图4为分别为产物的扫描电镜和透射电镜照片,从 SEM 图和 TEM 图可以看出,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粒子呈方块状,平均粒径为 30 nm 左右,与 X 射线衍射计算结果基本一致。颗粒晶型规则完整,粒度分布均匀,没有出现团聚现象,这可能是  $\text{NH}_4\text{Cl}$  在升华过程中对纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  颗粒起到了分散的作用,具体影响行为将进一步研究。

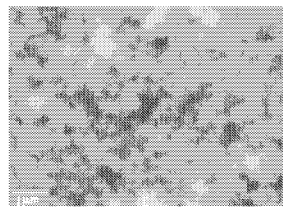


图3 纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 SEM 图片

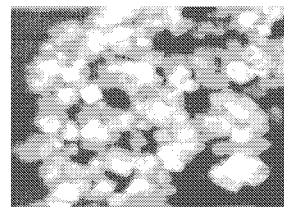
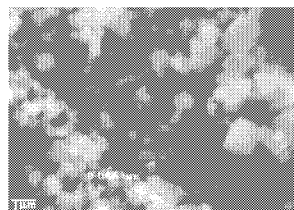


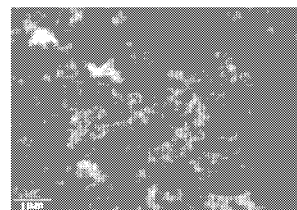
图4 纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 TEM 图片(放大 10 万倍)

## 2.4 温度和加热时间对产物的影响

为研究温度和时间对产物的影响,将前驱体分别在 350℃ 下分解 5 h 和 450℃ 下分解 2 h。图5(a)为温度 450℃ 的条件下分解 2 h 的 SEM 图,与图3进行比较,图5(a)中的颗粒明显增大,平均粒径超过 100 nm,并且粒度分布范围也增大,表明高温不利于纳米颗粒的形成;图5(b)为温度 350℃ 时分解 5 h 的 SEM 图,与图3比较发现颗粒增加并不明显,表明加热时间对颗粒粒径影响不明显。



(a) 450℃ 分解 2 h



(b) 350℃ 分解 5 h

图5  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 SEM 图片

## 3 结论

在温度 350℃ 时用固相反应共生-升华氯化铵法可以制备出平均粒径为 30 nm、粒度大小分布均匀的纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。升高温度颗粒长大很快且粒度分布范围变宽,不利于纳米颗粒的形成;延长加热时间对颗粒粒径影响不是很大。该法完全避免了化学法制备纳米材料的湿法洗涤过程,过程全干法,工艺简单,能耗低,无污染,并且避免了湿法过程难以解决的团聚问题。

## 参考文献

- [1] 李业栋,贺蕴谱,等.[J].高等学校化学学报,1999,20(4):519-522.
- [2] 贾明君,张文祥,等.[J].高等学校化学学报,1999,20(4):637-639.
- [3] 曹林,张盈科,等.[J].科学通报,2003,48(7),668-670.
- [4] 黄峰,袁正勇,等.[J].电化学,2002,8(4):397-398.
- [5] 庄稼,迟燕华,等.[J].无机材料学报,2001,16(6):1203-1206. ■