

文章编号:1673-2812(2021)06-0943-05

十二烷基硫酸钠对溶液燃烧合成多孔 Co_3O_4 粉体形貌及磁学性能的影响

魏玉鹏^{1,2}, 赵飞云¹, 冯绍晨¹, 李庆林^{1,2}, 申永前^{1,2}, 马吉强^{1,2}, 王海燕^{1,2}

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

【摘要】 采用盐助溶液燃烧合成法制备多孔 Co_3O_4 粉体, 并对十二烷基硫酸钠(SDS)为辅助盐合成的 Co_3O_4 粉体分别在 500、600 和 700 °C 进行热处理, 研究其微观形貌、结构和磁学性能。研究表明, 燃料中引入 SDS 作为表面活性剂, 起到发泡和细化晶粒的作用, 热处理对 Co_3O_4 粉体的形貌、结构及磁学性能产生明显影响。在 $n(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SDS}) = 1 : 0.075$ 时合成的 Co_3O_4 粉体经 700 °C 热处理后得到了高纯度、空间网状结构好、平均晶粒尺寸为 100 nm 的纳米晶 Co_3O_4 粉体。经 500、600 及 700 °C 热处理后 Co_3O_4 粉体的矫顽力和剩磁逐渐增大, 其中 700 °C 热处理后粉体的矫顽力和剩磁最大, 矫顽力为 316.8 Oe, 剩磁为 31.5×10^{-3} emu/g。

【关键词】 Co_3O_4 ; 溶液燃烧合成法; 十二烷基硫酸钠(SDS); 燃料; 磁学性能

中图分类号: TB34; TB32 文献标志码: A DOI: 10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2021.06.011

Effect of Sodium Dodecyl Sulfate on Morphology and Magnetic Properties of Porous Co_3O_4 Powder Synthesized by Solution Combustion

WEI Yupeng^{1,2}, ZHAO Feiyun¹, FENG Shaochen¹, LI Qinglin^{1,2},
SHEN Yongqian^{1,2}, MA Jiqiang^{1,2}, WANG Haiyan^{1,2}

(1. College of Material Science and Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

【Abstract】 Porous Co_3O_4 powder was prepared by salt-assisted solution combustion synthesis, and Co_3O_4 powder synthesized by sodium dodecyl sulfate (SDS) as auxiliary salt was heat treated at 500, 600 and 700 °C to study its morphology, structure and magnetic properties. It is proved that SDS is introduced into the fuel as a surfactant to act as foam and refine grain, and heat treatment has a significant impact on the morphology, structure and magnetic properties of Co_3O_4 powder. Heat treatment at $n(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SDS}) = 1 : 0.075$, 700 °C, nanocrystalline Co_3O_4 powder with a high purity, good spatial network structure and average grain size of 100 nm is obtained. Heat treatment at 500, 600 and 700 °C, coercivity and remanence of Co_3O_4 powder increase gradually. After heat treatment at 700 °C, the coercivity and remanence are the largest, with the coercivity being 316.8 Oe and remanence being 31.5×10^{-3} emu/g.

【Key words】 Co_3O_4 ; Solution combustion synthesis; Sodium dodecyl sulfate (SDS); Fuel; Magnetic properties

1 前言

Co_3O_4 因其具有良好的电催化性能, 广泛应用于

电子和生物传感器, 被认为是理想的电极和吸波材料^[1-2]。纳米级的 Co_3O_4 粉体在化学活性、电导率和磁化强度等方面具有极好的性能^[3-5], 但随着二十世纪后期电子设备和锂电池行业的快速发展, 对微波吸收

收稿日期: 2019-07-12; 修订日期: 2019-11-25

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51767016, 51561021)

作者简介: 魏玉鹏(1978-), 男, 讲师, 博士研究生, 研究方向: 主要从事纳米功能材料。E-mail: weiyu05@lut.cn.

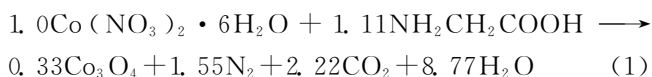
材料和电极材料的需求逐渐增大,传统制备纳米级 Co_3O_4 粉体的生产工艺已不能满足行业对粉体形貌和粒度的要求,探索制备形貌可控的 Co_3O_4 工艺对于生产和开发 Co_3O_4 粉体就显得尤为重要。

目前的制备方法中,传统的溶液燃烧法合成纳米粉体材料所需的大部分热量由反应自身提供,反应所需的温度明显低于理论相形成温度,具有制备工艺简单,合成温度低、时间短,易于批量生产等优点^[7-9]。但是,传统的溶液燃烧法制备的 Co_3O_4 粉体普遍存在团聚程度高的现象^[11-15]。相对于传统方法,盐辅助溶液燃烧合成法能有效地阻止这种现象的发生^[15,17]。此外,盐的引入能显著增大 Co_3O_4 粉体的比表面积,对粉体材料的形貌与结构也产生明显的影响^[17]。常用的盐有十二烷基硫酸钠(SDS)、NaCl 和 KCl 等。盐助溶液燃烧合成法有望用于制备新材料并控制材料的性能^[17]。

本实验研究了加入不同量的 SDS 以及热处理对溶液燃烧法合成制备的 Co_3O_4 粉体的微观形貌、结构和磁学性能的影响,为制备性能优异的 Co_3O_4 粉体提供实验和理论依据。

2 材料与方法

实验选用原料为六水和硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯)、氨基乙酸(分析纯)、SDS(化学纯)、无水乙醇(分析纯)和乙二醇(分析纯)。按式(1)进行反应^[3]:



称取 6.55 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和一定量的 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$,分别加入氨基乙酸,SDS 后溶于 80 mL 蒸馏水中,将其置于磁力加热搅拌器上搅拌 60 min,然后转入电子调温加热套反应装置缓慢升温至 300 °C,反应约 35 min,直到反应结束,最终生成疏松的 Co_3O_4 粉体。

表 1 合成反应物的配比

Table 1 Synthetic reactant ratio

Sample	Molar ratio	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	SDS/g
1	1:0.60	6.55	3.89
2	1:0.30	6.55	1.94
3	1:0.15	6.55	0.97
4	1:0.075	6.55	0.486
5	1:0.04	6.55	0.259
6	1:0.02	6.55	0.129

采用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)对合成粉体相组成进行分析;采用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察合成粉体的微观形貌并计算其粒径。样品的磁学性能通过 Lake Shore 7410 型振

动样品磁强计在室温下测定。

3 结果与分析

3.1 Co_3O_4 粉体的 XRD 分析

图 1 是采用溶液燃烧法制得的多孔 Co_3O_4 粉体的 XRD 图谱。从图可见,峰位置、强度与 JCPDS No. 20-1455 标准卡及标准 Co_3O_4 的 X 衍射主峰线位置一致,确定产物为尖晶石结构的 Co_3O_4 ,并且几乎无其它杂质峰的存在。

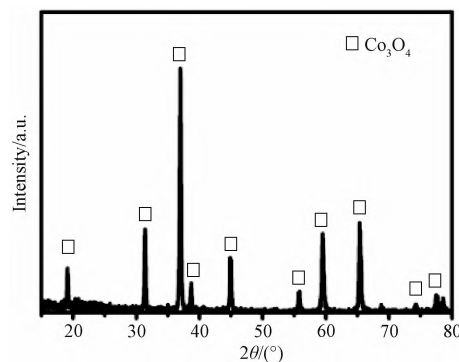


图 1 Co_3O_4 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of Co_3O_4

3.2 SDS 对 Co_3O_4 粉体微观形貌的影响

图 2 为不同物质的量比的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SDS}$ 条件下合成粉体的形貌照片。从图 2(a)~(d)可以看出,溶液燃烧反应中加入 SDS 后,打破了纳米晶的网状团聚结构,形成了分散性良好、均匀细小的球形 Co_3O_4 颗粒,显著增大了 Co_3O_4 粉体的比表面积。这是由于 SDS 作为表面活性剂,起到发泡和细化晶粒的作用。随着 SDS 含量的增加,溶液燃烧反应瞬间产生的大量热量,SDS 受热分解,产生大量的 CO_2 和 CO ,导致产物中的气孔增多^[3]。同时,盐在新形成的纳米晶的表面原位迅速沉积并形成薄盐层,反应的自由焓减小($G < 0$)。反应结束后,盐基质附着在 Co_3O_4 晶粒上,阻止新形成的纳米晶粒的团聚,从而提高了 Co_3O_4 粉体的稳定性和分散性,有利于反应产生的 H^+ 或 OH^- 及时迁徙,使得材料得以充分利用^[19]。从图 2(d)~(f)可以看出,SDS 含量增加到一定程度时,网状结构越来越不明显,发生严重团聚,空间网状结构呈现出先加强后减弱的趋势。这是由于当 SDS 含量增加到一定程度时,会导致溶液燃烧反应不能发生,引起纳米晶之间的团聚。因此,只有 SDS 加入到一定量时才会对降低颗粒团聚有较明显的作用。

从图 2(c)可以看出,在 $n(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SDS}) = 1:0.075$ 时的空间网状结构最好,气孔较为

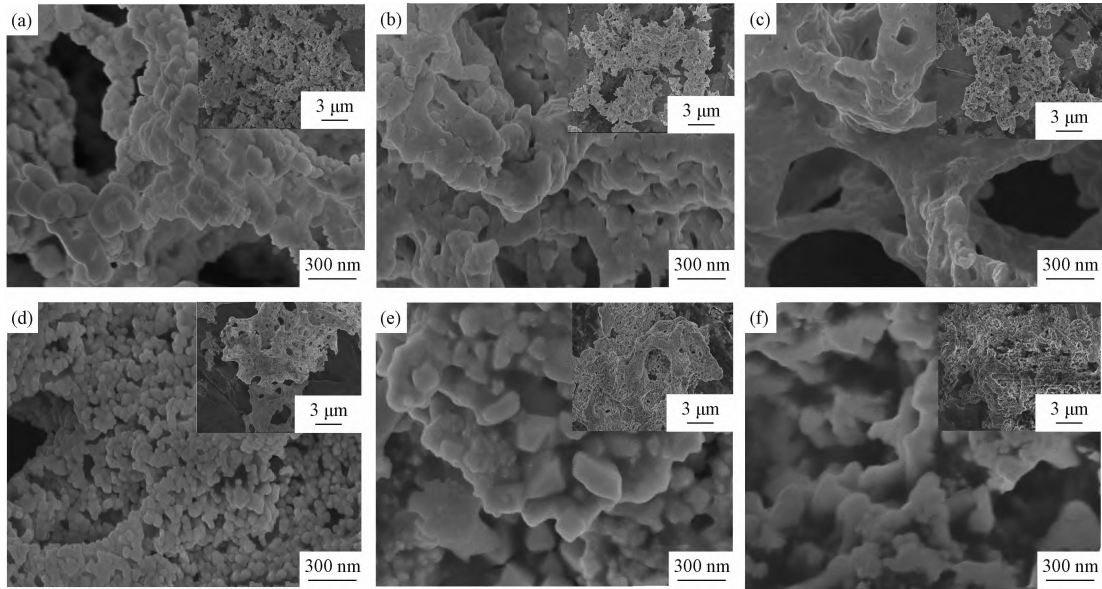


图 2 不同 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SDS}$ 物质的量比条件下合成的粉体的 SEM 照片 (a) 1:0.02; (b) 1:0.04; (c) 1:0.075; (d) 1:0.15; (e) 1:0.3; (f) 1:0.6

Fig. 2 SEM images of powder synthesized under different conditions of cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SDS}$

(a) 1:0.02; (b) 1:0.04; (c) 1:0.075; (d) 1:0.15; (e) 1:0.3; (f) 1:0.6

丰富,颗粒尺寸也相对较小,为 80~100 nm,无明显团聚现象。

3.3 热处理对 Co_3O_4 粉体的结构和微观形貌的影响

以氨基乙酸和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料、SDS 为辅助盐合成的 Co_3O_4 粉体,反应产物中存在残余的氨基乙酸及其它杂质。其主要原因是反应过程极短,氨基乙酸未完全燃烧。残留物和杂质的存在的会对 Co_3O_4 粉体的纯度和形貌产生影响^[3]。此外,

由于残留物的主要成分为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和有机物,在较高的温度下, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 受热分解生成 Co_3O_4 ,能够提高粉体纯度;有机物杂质发生分解脱碳,碳能够起到还原 Co_3O_4 粉体的作用,较好地调控粉体的空间形貌特征。为消除这些影响,得到分散性较好和高纯度的 Co_3O_4 粉体,分别在 500、600 和 700 °C 对 $n(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SDS}) = 1 : 0.075$ 条件下合成的 Co_3O_4 粉体进行 1 h 的热处理,如图 3 所示。

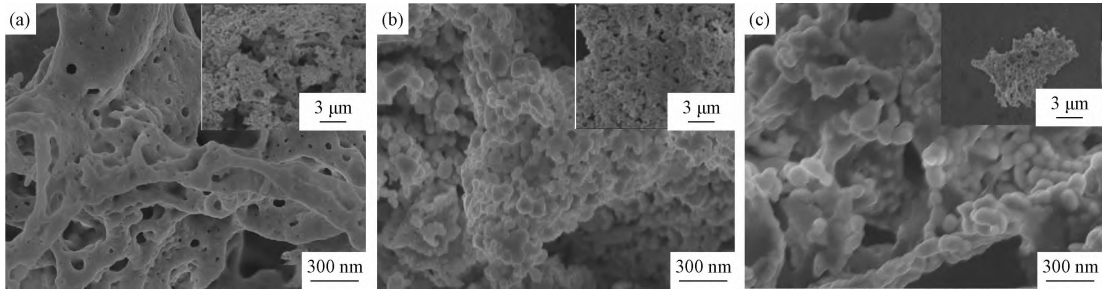
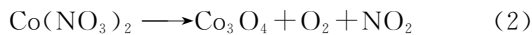


图 3 不同温度热处理后 Co_3O_4 粉体的 SEM 照片 (a) 1:0.075,500 °C 保温 1 h; (b) 1:0.075,600 °C 保温 1 h; (c) 1:0.075,700 °C 保温 1 h

Fig. 3 SEM images after heat treatment at different temperatures (a) 1:0.075, 500 °C for 1 h; (b) 1: 1:0.075,

600 °C for 1 h; (c)1: 1:0.075, 700 °C for 1 h

从图 3(a)可以看出,在 500 °C 热处理时, Co_3O_4 粉体三维网状结构丰富。这是因为在热处理过程中, Co_3O_4 粉体中残余的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和氨基乙酸受热分解产生大量的 H_2O 、 NH_3 、 CO 和 CO_2 ^[22-23],形成了大量的气孔造成。上述反应按式(2)、(3)进行:



从图 3(b)、(c)可以看出,随热处理温度增加, Co_3O_4 粉体的三维立体网状结构塌陷,呈颗粒状,小颗

粒尺寸较均匀,平均径向尺寸在 100 nm 左右。经过分析对比,在 $n(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SDS}) = 1 : 0.075$,热处理前生成的纳米晶 Co_3O_4 粉体的颗粒度较好,颗粒尺寸相对较小,为 80~100 nm,无明显的团聚现象出现。

观察图 4 可以发现,当进行 700 °C 热处理,保温 1 h 时, Co_3O_4 粉体中只含有 CoO。经过分析对比, Co_3O_4 粉体进行热处理后,大部分的 H、O 元素被除去,剩下 C 元素。这是由于 Co_3O_4 可被看作是 CoO 和

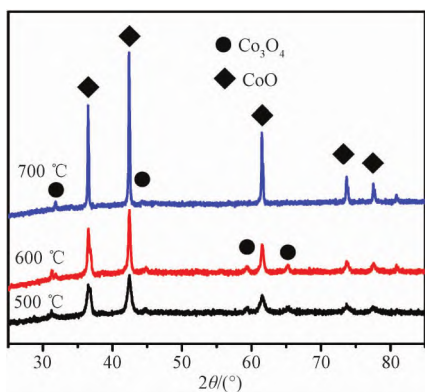


图 4 不同温度下热处理后合成的粉体的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of powders synthesized after heat treatment at different temperatures

Co₂O₃ 形成的化合物,并且 CoO 是 Co 的最稳定氧化物,当热处理温度较高时,Co₂O₃ 可被 C 还原成 CoO。

3.4 热处理对 Co₃O₄ 粉体磁学性能的影响

为了研究分别在 500、600 和 700 °C 保温 1 h 后盐助溶液燃烧法合成的 Co₃O₄ 粉体的磁学性能,在 0~20000 Oe 磁场、室温的条件下测量了不同温度热处理后的 Co₃O₄ 的磁滞回线。从图 5 可知,在

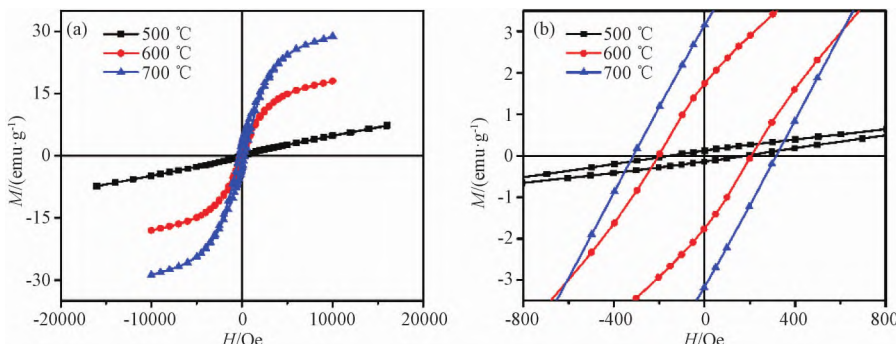


图 5 $n(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SDS}) = 1 : 0.075$ 条件下合成的粉体在不同温度下热处理后的磁滞回线完整图(a)及局部放大图(b)
Fig. 5 $n(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SDS}) = 1 : 0.075$ conditions of the synthesis of powder at different temperatures complete diagram of hysteresis loop after heat treatment (a) and partial enlargement (b)

4 结论

SDS 的引入增大了 Co₃O₄ 的比表面积,使粉体的空间网状结构更加明显。少量的 SDS 作为表面活性剂具有发泡和细化晶粒作用,但过量的 SDS 会影响溶液燃烧时燃料的燃烧,导致反应不充分,从而引起晶粒的团聚,降低其分散性。

采用盐助溶液燃烧法在 $n(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SDS}) = 1 : 0.075$ 时制备了结构较理想的多孔 Co₃O₄ 粉体,晶粒尺寸在 100 nm 左右。随着热处理温度升高,Co₃O₄ 被 C 还原成 CoO。600 °C、700 °C 时的矫顽力和剩磁相对于 500 °C 有所增加。700 °C 热处

理 1 h,得到的 Co₃O₄ 粉体纯度高、分散性较好、平均晶粒尺寸在 100 nm 左右,磁学性能相比于纯相 Co₃O₄ 纳米颗粒有较为明显的提升,其矫顽力为 316.8 Oe,剩磁为 31.5×10^{-3} emu/g。

$n(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SDS}) = 1 : 0.075$ 时合成的粉体热处理后,在外加最大磁场下没有达到饱和状态,并呈较弱的顺磁性。经 500、600 和 700 °C 热处理后的粉体的矫顽力分别为 177.8、206.7 和 316.8 Oe,其剩磁分别为 1.2×10^{-3} 、 17.2×10^{-3} 和 31.5×10^{-3} emu/g。在 500 °C 热处理后,该比例合成的粉体,矫顽力和剩磁都较小,这是由于在该温度下热处理后 Co₃O₄ 中残余的氨基乙酸分解不充分^[3]。经 600 和 700 °C 热处理后,Co₃O₄ 粉体的矫顽力和剩磁逐渐增大。600 °C 热处理后的粉体颗粒平均径向尺寸为 80 nm,矫顽力为 206.7 Oe,剩磁为 17.2×10^{-3} emu/g。700 °C 热处理后的粉体平均径向尺寸在 100 nm 左右,矫顽力为 316.8 Oe,剩磁为 31.5×10^{-3} emu/g,其矫顽力相比纯相 Co₃O₄ 纳米颗粒(300 Oe)稍高,剩磁远高于纯相 Co₃O₄ 纳米颗粒(10×10^{-3} emu/g)^[24],这是由其内部立体网状结构的各向异性所造成。可以看出,Co₃O₄ 粉体的磁学性能受晶粒尺寸和空间结构的影响较为强烈^[20-21]。此外,CoO 和 Co₃O₄ 的相对含量可导致 Co₃O₄ 粉体的磁学性能出现差异。

参 考 文 献

[1] LI J B, Dong YAN D, HOU S J, et al. Metal-organic frameworks converted flower-like hybrid with Co₃O₄ nanoparticles decorated on nitrogen-doped carbon sheets for boosted lithium storage performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 354: 172-181.

[2] IBRAHIM A, SHEN J L, YU J Y, et al. Co₃O₄/carbon composite nanofibrous membrane enabled high-efficiency electromagnetic wave absorption[J]. Scientific Reports, 2018, 8

- (1): 12402.
- [3] 魏玉鹏,王海燕,兰伟,等.溶液燃烧法合成 Co_3O_4 纳米粉体及热处理研究[J].材料导报,2017,31(6):29-33.
- [4] ZHANG D E, LI F, CHEN A M, et al. A facile synthesis of Co_3O_4 nanoflakes: magnetic and catalytic properties[J]. Solid State Sciences, 2010, 13(6): 1221-1225.
- [5] GROVEN L J, PFEI T L, POURPOINT T L. Solution combustion synthesized cobalt oxide catalyst precursor for NaBH_4 hydrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(15): 6377-6380.
- [6] ZHU J J, KAILASAM K, FISCHER A, et al. Supported cobalt oxide nanoparticles as catalyst for aerobic oxidation of alcohols in liquid phase[J]. ACS Catalysis, 2012, 1(4): 342-347.
- [7] YAN H J, XIE X H, LIU K W, et al. Facile preparation of Co_3O_4 nanoparticles via thermal decomposition of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ [J]. Powder Technology, 2012, 221: 199; 202.
- [8] AGILANDESWARI K, RUBANKUMAR A. Synthesis, characterization, optical, and magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles by quick precipitation[J]. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2016, 46(4): 502-506.
- [9] PANG M J, LONG G H, JIANG S, et al. Ethanol-assisted solvothermal synthesis of porous nanostructured cobalt oxides ($\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$) for high-performance supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 377-384.
- [10] 郭名勇,王燕民,潘志东,等.溶液燃烧法合成($\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{MnFe}$) O_4 纳米晶陶瓷色料[J].硅酸盐学报,2015,43(4):411-417.
- [11] MOKKELBOST T, KAUS I, GRANDE T, et al. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO_2 -based powders[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(25): 5489-5494.
- [12] GROVENA L J, PFEILA T L, POURPOINT T L, et al. Combustion synthesis of gadolinia doped ceria powder [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 391(1-2): 129-135.
- [13] FU Y P, LIN C H, HSU C S. Preparation of ultrafine CeO_2 powders by microwave-induced combustion and precipitation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 391(1-2): 110-114.
- [14] ARUNA S T, PATIL K C. Combustion synthesis and properties of nanostructured ceria-zirconia solid solutions [J]. Nanostructured Materials, 1998, 10(6): 955-964.
- [15] FU Y P, LIN C H. Preparation of Y_2O_3 -doped CeO_2 nanopowders by microwave-induced combustion process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 389: 165-168.
- [16] CHEN W F, LI F S, TONG Y P. Salt-assisted solution combustion synthesis [M]//Maximilian Lackner. Combustion synthesis: Novel routes to novel materials. Vienna: Bentham Science Publishers Ltd., 2010: 141.
- [17] 欧玉静,喇培清,魏玉鹏,等.溶液燃烧合成法制备纳米金属氧化物的研究进展[J].材料导报,2012,26(21):36-39.
- [18] KANG Z, Gu Y S, YAN X Q, et al. Enhanced photoelectrochemical property of ZnO nanorods array synthesized on reduced graphene oxide for self-powered biosensing application[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 64: 499-504.
- [19] 陈伟凡,李凤生,于吉义,等.盐助溶液燃烧法制备高比表面氧化铈纳米粉体[J].中国稀土学报,2006(4):408-413.
- [20] 毛忠泉.磁性纳米颗粒系统的磁学性质及偶极相互作用研究[D].广州:中山大学,2008.
- [21] 张嵩波.铁钴镍系过渡金属氧化物纳米结构的制备、表征及磁性研究[D].长春:吉林大学,2014.
- [22] 郝菊芳.甘氨酸热裂解生成氢氰酸机理研究[A].中国烟草学会.中国烟草学会2012年学术年会论文集[C].中国烟草学会:中国烟草学会,2012:1.
- [23] ORTEGA A, MACÍAS M, GOTOR F. J. Kinetics of the thermal decomposition of anhydrous cobalt nitrate by SCRT method[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 98(2): 441-448.
- [24] YIN K B, JI J, SHEN Y T, et al. Magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles on graphene substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 720: 345-351.

~~~~~

(上接第 888 页)

- [18] ZHAO W, WU Y, LI P, et al. Enhanced hydrogen storage properties of 1.1 $\text{MgH}_2$ -2 $\text{LiNH}_2$ -0.1 $\text{LiBH}_4$  system with  $\text{LaNi}_5$ -based alloy hydrides addition [J]. RSC Advances, 2018, 8: 40647-40654.
- [19] LIU H, WU C, ZHOU H, et al. Synergistically thermodynamic and kinetic tailoring of the hydrogen desorption properties of  $\text{MgH}_2$  by co-addition of  $\text{AlH}_3$  and  $\text{CeF}_3$  [J]. RSC Advances, 2015, 5: 22091-22096.
- [20] ZHOU H, ZHANG L, GAO S, et al. Hydrogen storage properties of activated carbon confined  $\text{LiBH}_4$  doped with  $\text{CeF}_3$  as catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42: 23010-23017.
- [21] HE T, WANG X, LIU H, et al. Enhanced hydrogen desorption/absorption properties of magnesium hydride with  $\text{CeF}_3$ @ $\text{Gn}$ [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45: 4754-4764.
- [22] HU J, LIU Y, WU G, et al. Structural and compositional changes during hydrogenation/dehydrogenation of the Li-Mg-N-H system [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111: 18439-18443.
- [23] YANG J, SUDI K A, WOLVERTON C. Activation of hydrogen storage materials in the Li-Mg-N-H system: effect on storage properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 430: 334-338.

(校对:周邦昌)