

文章编号: 1000-324X(2007)01-0040-05

表面活性剂对固相反应制备钴酸镍形貌影响的研究

庄稼¹, 迟燕华², 王栋²

(1. 西南石油大学材料科学与工程学院, 成都 610500; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621002)

摘要: 采用醋酸镍、醋酸钴和草酸, 加入不同的表面活性剂, 在室温条件下进行固相化学反应, 于 60°C 水浴恒温 2d, 获得前驱物; 经热分析后, 610°C 分解. 用 XRD、SEM 对热分解产物进行表征, 获得了多种不同微观形貌的 NiCo₂O₄ 复合氧化物. 进行了不同聚合度和不同类型的表面活性剂对多种制备体系产物形貌影响的对比实验. 实验结果表明, 表面活性剂在合成过程中充当了软模板剂, 对产物形貌的构成产生了明显作用.

关键词: 钴酸镍; 表面活性剂; 固相反应; 形貌

中图分类号: O614 **文献标识码:** A

Preparation of Different Topography NiCo₂O₄ with Surfactant by Solid State Reaction

ZHUANG Jia¹, CHI Yan-Hua², WANG Dong²

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Institute of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China)

Abstract: Manifold mixed precursors were prepared with Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, Co(CH₃COO)₂·4H₂O, H₂C₂O₄·2H₂O and different surfactants by solid state reaction at room temperature; then they were put into a bain-marie to keep 2d at 60°C. After these precursors analyzed by TG-DTA, and decomposed at 610°C, the phase and topography of the thermolysis products were characterized by XRD, SEM. The nanometer composite oxide NiCo₂O₄ with different topography was obtained. The experimental results show that these surfactants act as soft-templates, they have evident effect on topography of products.

Key words NiCo₂O₄; surfactant; solid state reaction; topography

1 引言

NiCo₂O₄ 是尖晶石型结构的复合氧化物, 它能作为磁性材料制造电子元器件和用做吸波材料^[1]. NiCo₂O₄ 在还原气氛下, 其表面会出现明显的 Co²⁺ 和氧缺位, 在石油工业中可以作为深度氧化活性的催化剂^[2]. 尖晶石型结构的 NiCo₂O₄ 还对氧的析出有较高的催化活性, 可以作为减小析氧电位、提高电极稳定性、降低能耗和成本的优良催化材料^[3]. 有关研究还发现, 复合氧化物 NiCo₂O₄ 能够取代贵

金属铂、铑和钯, 作为净化汽车尾气和消除工厂废气污染的良好催化剂替代材料^[4]. 在 Co₃O₄ 等一些材料中掺入 NiCo₂O₄, 能够改善其氧化活性和扩大应用范围^[5]. 近年来国内外对于制备 NiCo₂O₄ 有关问题研究甚少, 这对于该复合氧化物的应用十分不利. 选择不同的方法和条件制备该物质, 都可能影响其产物的形成、组分和性能, 其中的原因十分复杂^[6]. 目前采用不同方法制备不同形貌的材料尤其受到人们的重视^[7,8], 这是开发材料性质和功能的一种途径. 本工作根据低热固相反应制备氧化物

收稿日期: 2006-02-08, 收到修改稿日期: 2006-04-11

基金项目: 国家自然科学基金 (20271042)

作者简介: 庄稼 (1954-), 男, 博士, 教授. E-mail: zj-656@163.com

的成功经验^[9~13], 运用多种表面活性剂对 NiCo_2O_4 在形成过程中形貌受影响有所不同的结果进行了对比, 获得了有益的信息, 这对于制备不同形貌的复合氧化物, 发现物质的新用途具有重要的参考价值.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 BaCl_2 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 均为分析纯. 聚乙二醇 (PEG)-200、PEG-400、PEG-600、十二醇 (DC)、十二醇硫酸钠 (SDS)、十二烷基磺酸钠 (DSA)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS), 均为市售常用试剂.

热分析采用德国 NETZSCH 公司的 STA449 型综合热分析仪分析前驱物, 升温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$; XRD 谱采用日本理学 D/max-III 型 X 衍射仪测定; SEM 照片采用英国产 leicaS440 型扫描电镜测定.

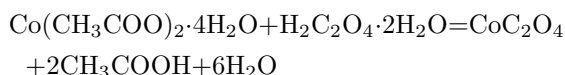
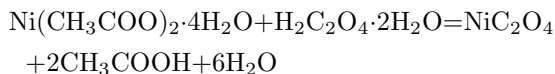
2.2 复合氧化物 NiCo_2O_4 的制备

将称取的量比为 1:2:5 的 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 放入玛瑙研钵中, 在室温条件下充分混合均匀, 研磨 2h; 然后放在 60°C 恒温水浴下恒温 2d; 产物经真空抽滤后再由蒸馏水洗涤 3 次, 自然风干后得钴镍混合草酸盐前驱物, 放入干燥器中保存. 前驱物经 TG-DTA 分析后, 在 610°C 灼烧, 保持 2~3h, 即得 NiCo_2O_4 复合氧化物粉体.

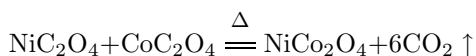
3 结果和讨论

3.1 固相反应制备 NiCo_2O_4

在室温条件下, 把 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混匀后, 进行研磨时有气体放出, 并伴有醋酸味, 反应体系逐步变为润湿状, 说明醋酸盐和草酸中含有的结晶水被释放; 体系的颜色保持淡紫色不变, 其固相反应方程式为:



然后热分解前驱物:



3.2 前驱物的热分析

图 1 是加入 PEG-200 表面活性剂进行室温固相反应后所得到前驱物的 TG-DTA 热分析变化曲线图. 由图 1 可见, 在 238.1°C 左右有一个吸热峰, 这是前驱物失去吸附水和低热固相反应剩余草酸发生分解的表现, 对应的热重损失为 23.07%. 在 375.9°C 处是前驱物发生分解生成氧化物的吸热峰, 并大量的放出 CO_2 , 对应的失重率为 46.69%. 在 $375.9 \sim 609.7^\circ\text{C}$ 区间是两种氧化物 NiO 和 Co_2O_3 进一步作用, 生成复合氧化物的温度范围. 此后体系还吸收少量氧补充反应, 因此增重 7.04%, 从而得到 NiCo_2O_4 并恒重. 以此为依据确定 610°C 为各体系混合前驱物的热分解温度. 其他体系的热分析结果省略.

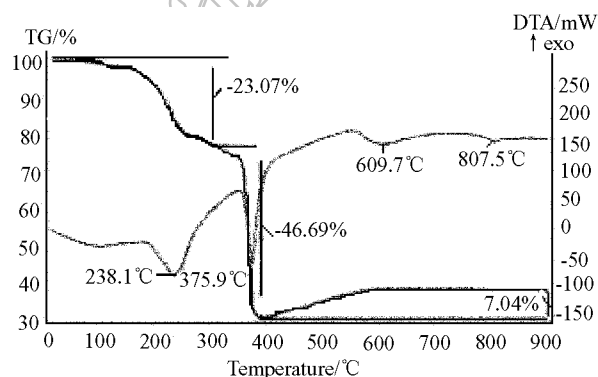


图 1 钴镍混合前驱物的 TG-DTA 曲线图 (加入 PEG-200)
Fig. 1 TG-DTA curve of Co-Ni mixed precursor (add PEG-200)

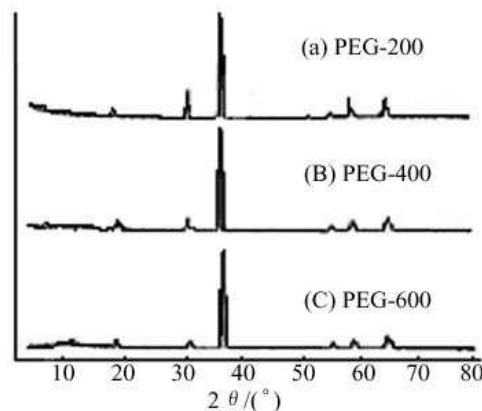


图 2 加入不同聚合度聚乙二醇的复合氧化物 NiCo_2O_4 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of NiCo_2O_4 in different number-average polyethylene glycol

3.3 复合氧化物的 XRD 谱分析

图 2 是三个复合氧化物 NiCo_2O_4 的 X 衍射图谱. (a)~(c) 分别是加入 PEG-200、PEG-400、

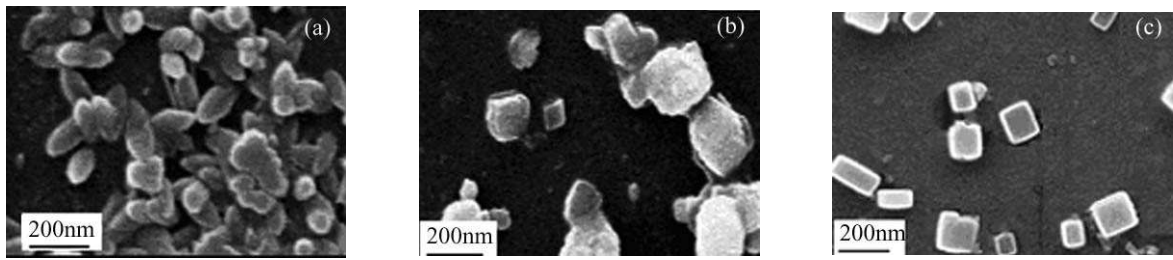


图 3 在室温固相反应时加入不同聚合度聚乙二醇对生成 NiCo_2O_4 形貌影响的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of NiCo_2O_4 in different number-average polyethylene glycol

(a) Add PEG-200; (b) Add PEG-400; (c) Add PEG-600

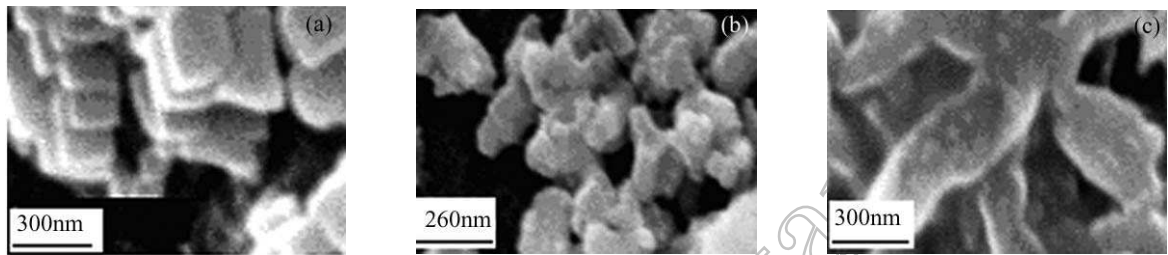


图 4 加入三种不同表面活性剂制备的 NiCo_2O_4 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of NiCo_2O_4 with adding different surfactant

(a) DC; (b) SDS; (c) SDBS

PEG-600 的体系. 将图中的各衍射峰与 JCPDF 卡查出的 d 值比较, 可以看出, 没有独立的 NiO 和 Co_2O_3 的衍射峰, 与 NiCo_2O_4 的各主要衍射峰相符, 可以确定前驱物经 610°C 灼烧 2h 后三个样品均生成了立方晶系尖晶石型的产物 NiCo_2O_4 , 其产物的物相和结构完全相同. 也就说明不同表面活性剂对于产物的物相和晶体结构的形成没有影响.

3.4 表面活性剂对 NiCo_2O_4 形貌的影响

表面活性剂种类很多, 由于其聚合度、结构、形成胶束临界浓度 (CMC) 不同, 都会导致胶束产生的不同形状, 影响反应体系中产物的形貌.

3.4.1 不同聚合度聚乙二醇对 NiCo_2O_4 形貌影响

图 3 是采用醋酸镍、醋酸钴与草酸进行固相反应, 加入不同聚合度的聚乙二醇, 所制备 NiCo_2O_4 的 SEM 照片.

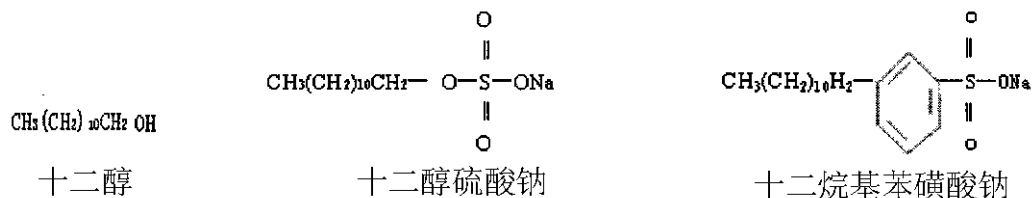
由图 3 可见, 在三个反应体系中分别加入 PEG-200、PEG-400 和 PEG-600 后, 制备出的 NiCo_2O_4

为谷粒状、不规则立方状和规则立方状三种形貌.

显然, 这种差异是聚乙二醇的聚合度和链长不同所致. 因为在 60°C 恒温 2d, 当不同胶束形成后, 草酸盐产物就会沿着胶束的方向渐渐生长和发育, 形成不同形貌的前驱物. 由于前驱物形貌的遗传性^[14], 灼烧后其形貌没有受到影响.

3.4.2 不同结构表面活性剂对 NiCo_2O_4 形貌影响

图 4(a)~(c) 为分别加入十二醇、十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠三种不同表面活性剂制备出不同形貌 NiCo_2O_4 的扫描电镜照片, 三个体系的反应条件与图 3 各体系一样. 可见当在体系图 4(a) 中加入十二醇时, NiCo_2O_4 的形貌为立方片状, 与加入 PEG-400 和 PEG-600 所得产物形貌基本一致. 原因在于十二醇的结构也是链状结构, 而且在链中所含的烷基单元数目为 12, 正好介于 PEG-400 和 PEG-600 乙二醇单元数目之间 (8~13), 空间长度也近似, 见以下结构:



由于这种结构的相似性, 致使加入十二醇后 NiCo_2O_4 形貌与加入 PEG-400 和 PEG-600 基本相同. 而在体系中加入十二烷基硫酸钠后, 由于端头

有一个不对称的硫酸根影响, 导致不能形成规则块状胶束, 所以不能获得立方状的 NiCo_2O_4 . 当采用十二烷基苯磺酸钠时, 得到花瓣形貌的 NiCo_2O_4 ,

而在花瓣之间的空间呈现苯环形状, 这说明虽然十二烷基苯磺酸钠链身部分与十二烷基硫酸钠一样, 但由于端头基团的苯环充当了形态模板剂, 导致了花瓣状形貌的形成. 这说明表面活性剂不仅链长, 而且不同基团也会对产物形貌产生明显影响.

3.4.3 聚乙二醇对不同产物形貌的影响

图 5 是采用低热固相法并加入 PEG-200 制备的 BaCO_3 和 BaSO_4 产物的形貌.

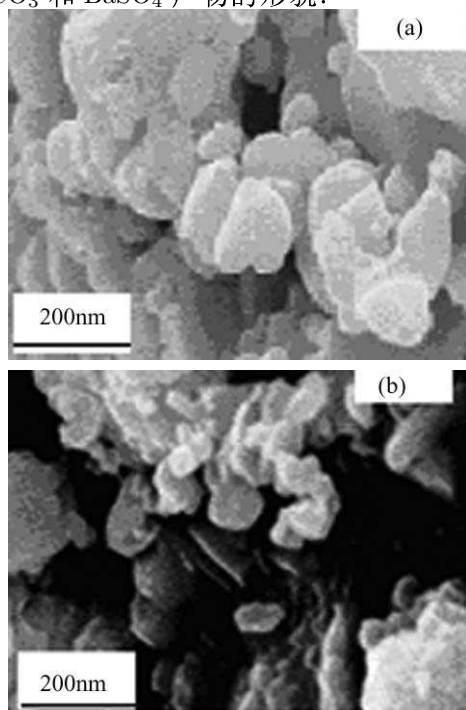


图 5 低热固相法加入 PEG-200 制备的 BaCO_3 (a) 和 BaSO_4 (b) 的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of BaCO_3 (a) and BaSO_4 (b) prepared with adding PEG-200 by low-heating solid state reaction

由图 5(a)、(b) 可见, 加入 PEG-200 所制备的 BaCO_3 和 BaSO_4 , 虽然产物不是氧化物, 但其形貌与图 3(a) 加入 PEG-200 制备的 NiCo_2O_4 形貌有明显的相似性. 图 5(a) 中, 即便出现了一些稍大的片状体, 但有相当部分粒子近似于谷粒状; 图 5(b) 中则出现了更多的谷粒状粒子, 只是没有图 3(a) 中 NiCo_2O_4 的形貌那么规则而已. 图 5(a)、(b) 和图 3(a) 的产物形貌属于同种类型. 对比实验说明在相同条件下制备不同的产物 (无论是氧化物, 还是非氧化物), 表面活性剂的影响是相同的, 因为形成胶束的机理相同.

图 6(a)、(b) 是采用低热固相法并加入 PEG-400 后制备的 ZnFe_2O_4 的前驱物和最终产物的 SEM 照片. 可见, 前驱物和最终产物的形貌是基本一样

的, 都是分层的片状, 这进一步证明了前驱物的形貌具有遗传性. 另外可以从照片上看出, 采用同样的方法, 加入 PEG-400 制备的前驱物及其复合氧化物的形貌为块状立方形, 与图 3(b) 加入 PEG-400 制备的 NiCo_2O_4 的形貌是相同的, 这也说明了同种表面活性剂在制备不同产物时, 所产生的影响是一致的.

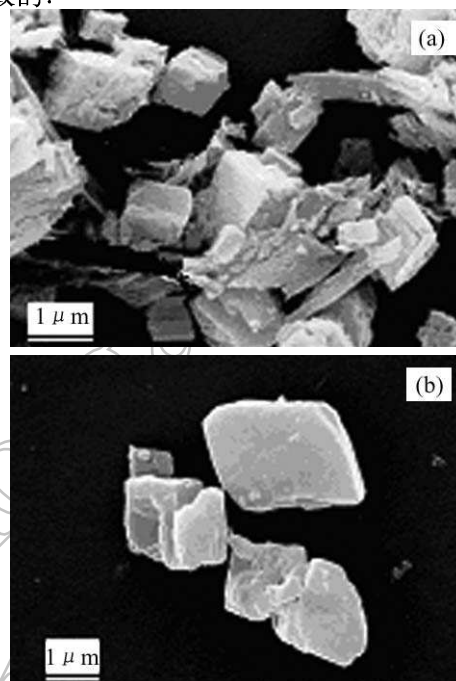


图 6 采用低热固相法加入 PEG-400 制备的 ZnFe_2O_4 前驱物 (a) 及其最终产物 (b) 的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of precursor (a) and ZnFe_2O_4 (b) prepared with adding PEG-400 by low-heating solid state reaction

4 结论

1. 采用低热固相反应制备复合氧化物 NiCo_2O_4 , 加入不同聚合度的 PEG 后, 可以获得谷粒状和立方片状的不同形貌产物.
2. 在制备 NiCo_2O_4 的相同体系中, 加入不同类型的表面活性剂, 所得到的产物形貌有明显的差异. 证明表面活性剂的链长、结构、端头基团对产物的形貌形成有直接影响.
3. 在制备 NiCo_2O_4 、 BaCO_3 、 BaSO_4 和 ZnFe_2O_4 的不同反应体系中, 加入同种表面活性剂, 能够得到形貌近似的产物. 证明在不同反应体系中, 同种表面活性剂胶束的形成机理是相同的, 而产物的形貌决定于胶束形状.
4. 通过比较 ZnFe_2O_4 及其前驱物, 证明前驱物

的形貌对于最终产物形貌的形成具有遗传性.

参考文献

- [1] Peng Cheng-Hsium, Hwang Chyi-Ching, Wan Jun, *et al.* *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, **(117)**: 27–36.
- [2] 陈敏, 罗孟飞, 袁贤鑫. 石油化工, 1997, **26 (6)**: 358–360.
- [3] 蔡乃才, 张克立, 袁继兵, 等. 应用化学, 1998, **15 (6)**: 74–76.
- [4] 陈敏, 罗孟飞, 袁贤鑫. 化学研究与应用, 1997, **9 (3)**: 230–234.
- [5] 刘坚, 赵震, 徐春明, 等. 中国稀土学报, 2005, **23 (2)**: 133–137.
- [6] 张高良. 工业催化剂的生产, 第一版. 上海: 上海科技出版社, 1988. 36–38.
- [7] 姜国华, 姜继森 (JIANG Guo-Hua, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20 (5)**: 1066–1070.
- [8] 陈名海, 高濂 (CHMING Ming-Hai, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20 (6)**: 1343–1348.
- [9] Li Zhaofei, Li Gaobao, Sun Junliang, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 2005, **(178)**: 3315–3322.
- [10] Kim Dong Ho, Woo S I, Moon S H, *et al.* *Solid State Commun*, 2005, **(136)**: 554–558.
- [11] Ye X R, Jia D Z, Xin X Q, *et al.* *Adv. Mater.*, 1999, **(11)**: 941–942.
- [12] 陈学平, 庄稼, 迟燕华, 等. 无机化学学报, 2005, **21 (3)**: 337–343.
- [13] 庄稼, 迟燕华, 王曦 (ZHUANG Jia, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16 (6)**: 1203–1206.
- [14] 葛炜玮, 金春飞, 忻新泉. 中国化学会低热固相化学反应研讨会论文集. 郑州, 2003年11月. 72–75.

Journal of Inorganic
Materials