

• 研究论文 •

溶液中肼还原钴离子制备纳米金属钴的反应动力学

李智渝^{a,b} 韩承辉^{a,b} 沈俭一^{*a}

(^a南京大学化学系 南京 210093)

(^b江苏广播电视大学 南京 210036)

摘要 通过加入 NaBH₄ 作为诱导剂, 可在室温下引发肼与 Co²⁺ 在水-乙醇体系中的还原反应, 制得高纯度纳米金属钴粉. 机理研究表明, 该反应分二段进行: 第一段主要发生 Co²⁺ 被 N₂H₄ 还原的反应(2Co²⁺ + N₂H₄ + 4OH⁻ = 2Co↓ + N₂↑ + 4H₂O), 第二段主要为金属 Co 催化的肼分解反应(N₂H₄ = N₂↑ + 2H₂↑)和歧化反应(3N₂H₄ = N₂↑ + 4NH₃↑). Co²⁺ 被 N₂H₄ 还原是典型的自催化过程, 因此, 加入少量 NaBH₄ 即可在 288 K 下启动反应. 通过测量气体产物的生成速率, 获得了 Co²⁺ 还原的反应动力学方程, 发现 Co²⁺, N₂H₄ 和产物 Co 的反应级数分别为 1, 0 和 1, 反应活化能约为 89 kJ/mol. 调节 Co²⁺ 的浓度, 纳米金属钴的表面积可从 11 增加到 25 m²/g.

关键词 纳米金属 Co; 肼还原; 反应动力学; 自催化反应

Reaction Kinetics of Reduction of Co²⁺ by Hydrazine in Solution for the Preparation of Cobalt Nanoparticles

LI, Zhi-Yu^{a,b} HAN, Cheng-Hui^{a,b} SHEN, Jian-Yi^{*a}

(^a Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(^b Jiangsu Radio and Television University, Nanjing 210036)

Abstract The cobalt nanoparticles have been prepared by reduction of Co²⁺ with hydrazine in ethanol-aqua system at room temperature. It was found that the overall reaction occurs in two stages. The first stage is the reduction of Co²⁺ by N₂H₄ according to 2Co²⁺ + N₂H₄ + 4OH⁻ = 2Co↓ + N₂↑ + 4H₂O, while the second stage consists of two side reactions, the decomposition of hydrazine (N₂H₄ = N₂↑ + 2H₂↑) and the disproportionation of hydrazine (3N₂H₄ = N₂↑ + 4NH₃↑) catalyzed by the formed cobalt nanoparticles. The reaction for the formation of cobalt is catalyzed by cobalt as an autocatalytic reaction. Accordingly, a small amount of inducing agent, NaBH₄ can be added to initiate the reaction that can then proceed continuously at 288 K. The kinetic equation of the reaction for the reduction of Co²⁺ by hydrazine has been derived by monitoring the volume of gases evolved versus time. It reveals that the reaction orders with respect to Co²⁺, N₂H₄ and Co are 1, 0 and 1, respectively. Thus, the increase of the initial concentration of Co²⁺ and the amount of inducing agent used accelerate the reaction rate and decrease the consumption of N₂H₄ significantly. The activation energy of the autocatalytic reaction was found to be about 89 kJ·mol⁻¹. Change of initial concentration of Co²⁺ might alter the surface area of Co nanoparticles from 11 to 25 m²/g, corresponding to the particles with average diameters from 60 to 30 nm.

Keywords cobalt nanoparticle; reduction by hydrazine; reaction kinetics; autocatalytic reaction

* E-mail: jyshen@nju.edu.cn

Received June 11, 2005; revised October 11, 2005; accepted October 28, 2005.

科技部国际合作项目(No. 2004DFB02900)及江苏省高技术(No. BG2002019)资助项目.

纳米金属钴粉可作为高性能磁记录材料、磁流体、吸波材料、活化烧结添加剂等, 广泛应用于硬质合金、电池、催化材料、永磁体、陶瓷等工业^[1-4]. 目前制备纳米钴粉的方法很多, 有羰基钴热分解法^[5,6]、氢还原法^[7]、激光照射^[8]、 γ 射线辐照^[9,10]和液相还原法等^[11-15]. 其中液相还原法因为其原料易得、产物的粒径和结构可控而成为制备纳米钴粉的主要方法之一. 在乙醇水溶液中, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 可在室温下还原 CoCl_2 , 制得高纯度纳米钴粉^[14]. 关于该反应的过程, 虽已有文献报道^[12-15], 但都不完整, 且未涉及反应动力学. 我们在室温下用胍在水-乙醇体系中还原 Co^{2+} 制得了高纯度纳米金属钴粉, 并参考文献^[16,17], 通过测量产生的气体产物的速率来了解该反应的动力学, 并使用 X 衍射(XRD)、电子透射电镜(TEM)、表面积测量(BET)等技术对产物进行了表征.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 衍射在 Shimadzu XD-3A 型衍射仪上进行, 电压 35 kV, 电流 15 mA; 透射电镜为 JEOL 产 JEM-200CX, 点分辨率 0.26 nm. 所用试剂 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, NaOH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, CH_3COCH_3 都是分析纯.

1.2 反应速率的测定

图 1 是本工作所用的动力学测量装置示意图. 将 1 g $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 7.5 mL 95% 乙醇中, 加入到恒温瓶中, 来自超级恒温槽的恒温水流经夹套循环, 以控制反

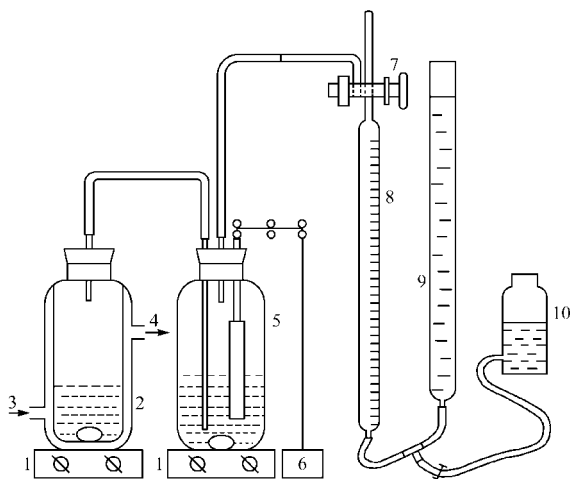


图 1 气体产物生成速率测量装置示意图

1—磁力搅拌器; 2—恒温瓶; 3, 4—恒温水进出口; 5—广口瓶; 6—pH 计; 7—三通活塞; 8—量气管; 9—水平管; 10—水位瓶

Figure 1 Scheme of apparatus for the determination of rate of gaseous products from the reduction of Co^{2+} by hydrazine

(1) magnetic stirrer, (2) jacketed beaker, (3) and (4) inlet and outlet of isothermal water, (5) jar, (6) pH meter, (7) 3-way valve, (8) graduated tube, (9) leveling tube and (10) water bottle

应温度. 加入 4 mL 50% $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 NaOH 糊状液, 用磁力搅拌器对反应物进行搅拌, 反应开始后, 气体产物先通过 200 mL 蒸馏水, 其中的 NH_3 被吸收, 水溶液的 pH 值及其随时间的变化由 pH 计测量, 而不溶于水的 N_2 与 H_2 的体积则由量气管测定.

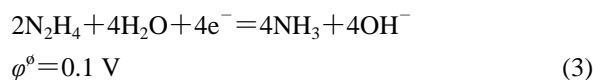
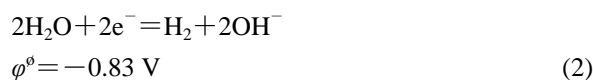
1.3 样品及其测试

反应中生成的黑色沉淀用稀氨水、蒸馏水仔细洗涤, 再用无水乙醇、丙酮洗涤, 脱水干燥. 然后在普通 N_2 气中于室温下钝化 24 h, 所得样品对空气稳定, 并对样品进行表征.

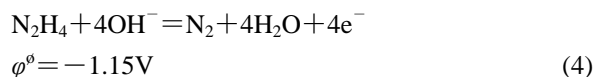
2 结果和讨论

2.1 反应的电化学基础

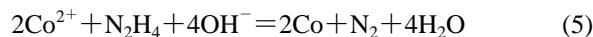
要了解 Co^{2+} 与 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的反应过程, 必须了解它们在水溶液中的电化学行为. 金属离子、 H^+ 和 N_2H_4 是可被还原的物种, 电极电势如下:



N_2H_4 在碱性条件下, 是强还原剂, 反应式如下:



以上半反应的电极电势与 pH 的关系示于图 2 中. 可见, N_2H_4 既有氧化性又有还原性, 它的还原能力随 pH 的减小而减弱. 将反应(4)分别与反应(1)~(3)组合, 得到如下反应:



热力学上, (5)~(7)三个反应的趋势都很大, 它们的标准平衡常数分别是 1×10^{59} , 4×10^{21} 及 3×10^{84} .

2.2 反应过程

反应生成的黑色沉淀是 Co, 容易证明反应气体中含有 NH_3 与 H_2 . 氨气溶解在体积为 200 mL 的水中, 其 pH 值与反应中生成的 N_2 与 H_2 体积的关系见图 3. 根据氨水溶液的 pH 值可计算产生的 NH_3 体积(见表 1). 这些结果证明了反应(7)的存在.

反应物 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的投料量分别是 1

表 1 反应过程中测定的产生的气体量
Table 1 Volume of gases evolved determined during the reduction of Co^{2+} by N_2H_4

Reaction time/s	$V(\text{N}_2+\text{H}_2)/\text{mL}$	pH of NH_3 solution	$V(\text{NH}_3)/\text{mL}$
0	0	7.50	0
89	52	8.26	0.044
2463 (end)	1110	11.24	877

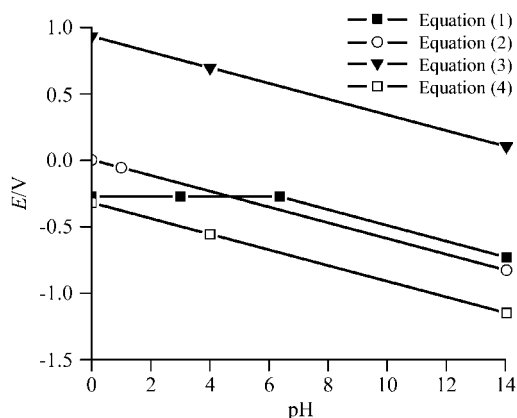


图 2 电极电势与 pH 的关系图

Figure 2 Electrode potentials of related half-reactions (cf. context) vs. pH

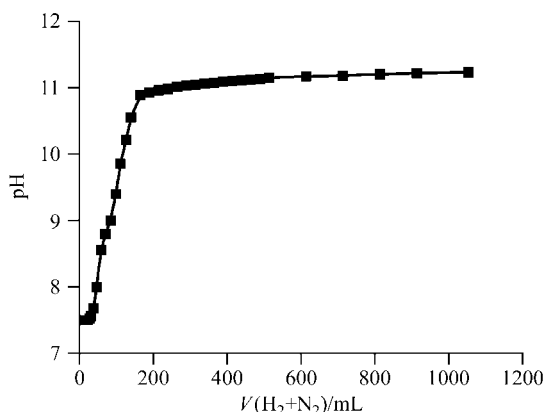


图 3 吸收液的 pH 与 $V(\text{H}_2+\text{N}_2)$ 的关系

Figure 3 pH of the solution absorbing ammonia versus the volume of gases (N_2+H_2) evolved

g 和 0.04 mol. 根据反应(5), 还原 1 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 应产生 52 mL N_2 , 与表 1 中的测量值一致, 而这时消耗的

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 仅为 0.002103 mol, 为投料量的 5.26%, 多余的肼发生了方程(6)与(7)表达的反应. 由方程(7)可知, 当反应结束产生了 877 mL NH_3 时, 相应产生了 219 mL N_2 , 消耗的 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 0.02656 mol, 剩余的 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.01134 mol) 是反应(6)消耗的, 它产生 281 mL N_2 和 562 mL H_2 . 所以通过(5)~(7)三个反应, 0.04 mol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 共产生气体 1991 mL. 有关数据总结在表 2 中, 与表 1 给出的实际测定的气体体积 1987 mL 符合得很好.

上述计算表明, 如果只有反应(5), 则还原 1 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 只要消耗 0.002103 mol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 并产生 52 mL N_2 . 为此, 我们在反应产生 52 mL 气体时停止反应, 立即进行抽滤, 并用稀氨水洗洗涤沉淀物, 用原子吸收分光光度计分析滤液中残留的 Co^{2+} , 发现只有约 1.4 mg Co^{2+} , 即 99.4% 的 Co^{2+} 已被 N_2H_4 还原为 Co. 这时, 由肼歧化反应产生的 NH_3 的体积仅为 0.044 mL, 即反应(7)只有反应(5)的 0.06%, 而反应(6)尚未发生.

以上分析说明, 总反应分成二段进行, 第一段主要发生 Co^{2+} 被 N_2H_4 还原的反应, 待 Co^{2+} 还原完毕, 开始第二段反应, 即在 Co 的催化作用下, 发生肼的歧化与分解反应[(6)与(7)]. 下面着重研究第一段反应, 即反应(5)的动力学.

2.3 CoCl_2 被 N_2H_4 还原生成纳米金属钴的反应速率方程、表观活化能和半衰期

在第一阶段, Co^{2+} 被 N_2H_4 还原生成纳米金属钴, 这是一个自催化反应, 产物 Co 是催化剂, 其速率方程为:

$$r = \frac{dV_t}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dq}{dt} = k[\text{Co}^{2+}]^a[\text{N}_2\text{H}_4]^\beta q^\gamma + k'[\text{Co}^{2+}]^a[\text{N}_2\text{H}_4]^\beta q^\gamma \tag{8}$$

表 2 反应中产生的气体体积及对应的肼的消耗量

Table 2 Calculated volumes of gases evolved according to equations (5)~(7) and corresponding consumption of hydrazine

Reaction equation	Consumption of N_2H_4		$V(\text{N}_2)/\text{mL}$	$V(\text{H}_2)/\text{mL}$	$V(\text{NH}_3)/\text{mL}$	V_∞/mL (Total)
	n/mol	w/%				
(5)	0.00210	5.26	52			
(6)	0.01134	28.3	281	562		1991
(7)	0.02656	66.4	219		877	

式中: r 为反应速率, V_t 为反应在 t 时产生的 N_2 的体积, q 为产物 Co , 即反应催化剂的量, k 为非催化反应速率系数, k' 为催化反应速率系数, α, β, γ 分别为对 $[Co^{2+}]$, $[N_2H_4]$, q 的反应分级数. 当没有诱导剂时, 该反应在低于 288 K 时不起反应, 这时, $k=0$, 则(8)式简化为:

$$r = \frac{dV_t}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dq}{dt} = k[Co^{2+}]^\alpha [N_2H_4]^\beta q^\gamma \quad (9)$$

为了使反应在 288 K 进行, 我们在反应体系中加入了少量诱导剂 $NaBH_4$. $NaBH_4$ 活性很高, 可以在反应体系中产生少量 $Co_2B^{[16]}$, 即方程(9)中的 q . 随着反应的进行, 金属钴的量(即 q)逐渐增加, 反应加速, 产物量随时间变化的曲线则呈“S”型, 如图 4 所示.

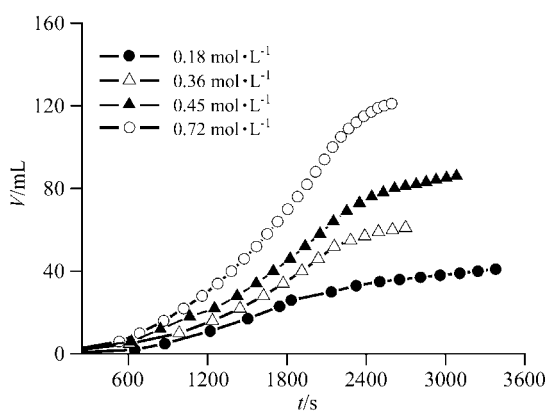


图 4 不同 $CoCl_2$ 浓度下的反应动力学曲线

Figure 4 Volume of gases (N_2+H_2) evolved versus time with different initial concentrations of Co^{2+} as indicated in the legend. Other conditions: $T=288$ K, $[N_2H_4]_0=3.42$ mol·L $^{-1}$, $m(NaOH)=3.5$ g, and the quantity of inducing agent ($NaBH_4$), $q_{ind}=0.00066$ g

当 $[N_2H_4]_0=3.42$ mol·L $^{-1}$, $m(NaOH)=3.5$ g, $T=288$ K, $q_{ind}=0.00066$ g 时, 取 Co^{2+} 的初始浓度分别为 0.18, 0.36, 0.45, 0.72 mol·L $^{-1}$ 测得如图 4 所示的动力学曲线, 它们拐点处切线的斜率即为最大反应速率 r_{max} . 以 $\ln r_{max}$ 对 $\ln[Co^{2+}]_0$ 作图, 可得直线, 如图 5a 所示, 其斜率为 0.9516, 故反应对 Co^{2+} 的级数 $\alpha=1$. 同理可知, 反应对 N_2H_4 及 q 的分级数约为 0 与 1.

于是(9)式可写为

$$r = \frac{dV_t}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dq}{dt} = k[Co^{2+}]q \quad (10)$$

积分得:

$$\frac{1}{[Co^{2+}]_0} \left\{ \ln \frac{[Co^{2+}]_0 - q_0}{q_0} + \ln \frac{q}{[Co^{2+}]_0 - q} \right\} = k't$$

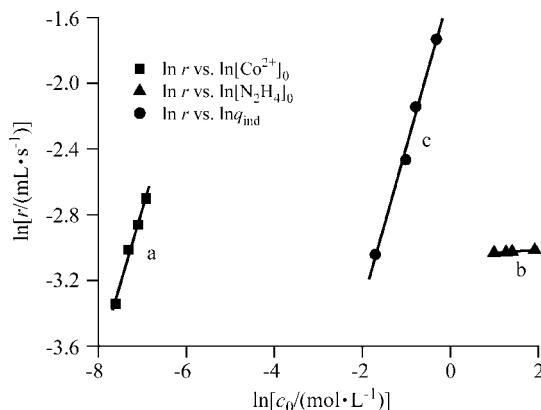


图 5 $\ln r_{max}$ 与 $\ln c_0$ 的关系图

Figure 5 Logarithmic plots of reaction rates with respect to the initial concentrations of Co^{2+} , N_2H_4 and inducing agent, q_{ind}

以 V_t 和 V_∞ 分别表示反应 t 时和反应结束时放出 N_2 的体积, 及考虑如下关系:

$$\frac{q}{[Co^{2+}]_0 - q} = \frac{V_t}{V_\infty - V_t}$$

我们得到:

$$t = \frac{1}{k'[Co^{2+}]_0} \ln \frac{[Co^{2+}]_0 - q_0}{q_0} + \frac{1}{k'[Co^{2+}]_0} \ln \frac{V_t}{V_\infty - V_t} \quad (11)$$

图 6 和图 7 是根据方程(11)所得的实验结果, 线性很好, 说明上述推导及式(11)是合理的. 图 6 表示, 随着温度升高, 反应速率加快, 由图中直线斜率求得不同温度下的反应速率系数 k' , 并以 $\ln k'$ 对 $1/T$ 作图得直线, 得该自催化反应活化能约为 89 kJ·mol $^{-1}$.

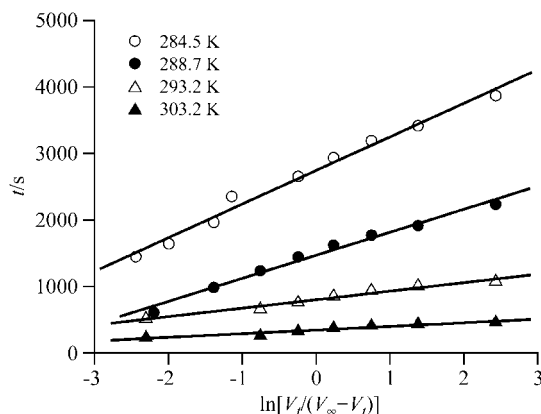


图 6 不同温度下 t 与 $\ln[V_t/(V_\infty - V_t)]$ 的线性关系

Figure 6 Plots of reaction time versus $\ln[V_t/(V_\infty - V_t)]$ according to equation (11) for the reaction at different temperatures

Other conditions: $[Co^{2+}]_0=0.36$ mol·L $^{-1}$, $m(NaOH)=3.5$ g and $[N_2H_4]_0=3.42$ mol·L $^{-1}$

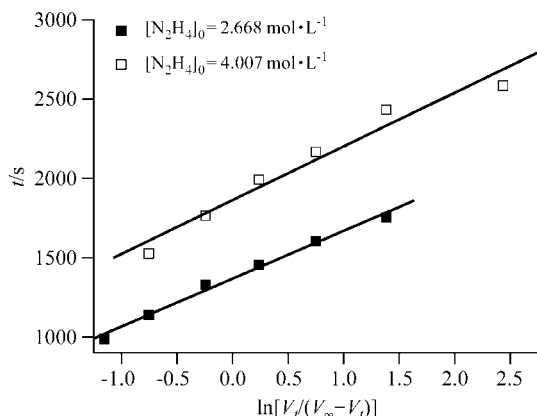


图7 不同 $[N_2H_4]_0$ 时 t 与 $\ln[V_t/(V_\infty - V_t)]$ 的线性关系

Figure 7 Plots of reaction time versus $\ln[V_t/(V_\infty - V_t)]$ according to equation (11) for the reaction with different initial concentration of N_2H_4

Other conditions: $T=288\text{ K}$, $[Co^{2+}]_0=0.36\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $m(\text{NaOH})=3.5\text{ g}$

图7示出了温度相同而肼的起始浓度不同时获得的二条平行直线,表明 k' 与肼的初始浓度无关。

由图6和图7所示的直线截距还可得常数 $p = \{[Co^{2+}]_0 - q_0\}/q_0$, 因为 q_0 是诱导剂产生的催化剂的量,故 p 与温度和 pH 值有关,若将(11)式改写成:

$$\frac{V_t}{V_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{[Co^{2+}]_0 - q_0}{q_0} e^{-k'[Co^{2+}]_0 t}} \quad (12)$$

并将一定反应条件下的 p 值代入,可得到反应的动力学过程,如图8所示,其中理论线与实验点吻合得很好。由图8可见,在 284.5 K , $[Co^{2+}]_0=0.18\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m(\text{NaOH})=3.5\text{ g}$, $q_0=0.000664\text{ g}$, $[N_2H_4]_0=3.42\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 94.7 min 可完成反应。根据式(11),当 $V_t=1/2V_\infty$, 即反应进行到一半时,可得:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k'[Co^{2+}]_0} \ln \frac{[Co^{2+}]_0 - q_0}{q_0}$$

由于 $[Co^{2+}]_0 \gg q_0$, 故

$$t_{1/2} = \frac{1}{k'[Co^{2+}]_0} \ln \frac{[Co^{2+}]_0}{q_0} \quad (13)$$

当 $[Co^{2+}]_0$, q_0 为常数时,温度升高, k' 增大, $t_{1/2}$ 减小。将式(13)分别对 $[Co^{2+}]_0$, q_0 微分得:

$$\left[\frac{\partial t_{1/2}}{\partial [Co^{2+}]_0} \right]_{q_0, k'} = \frac{1}{k'[Co^{2+}]_0^2} \left(1 - \ln \frac{[Co^{2+}]_0}{q_0} \right) < 0,$$

$$\left[\frac{\partial t_{1/2}}{\partial q_0} \right]_{[Ni^{2+}]_0, k'} = -\frac{1}{k'[Co^{2+}]_0 q_0} < 0,$$

即随着 $CoCl_2$ 初始浓度和初始催化剂量的增加,半衰期减小,反应速率加快。

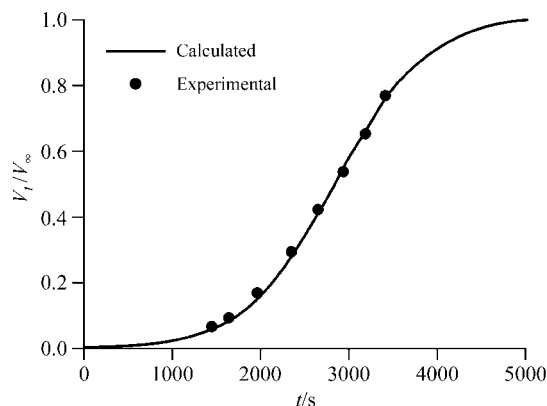


图8 反应的动力学过程曲线(其中数据点为实验值,连续曲线根据方程(12)得到)

Figure 8 Kinetics of the reduction of Co^{2+} by hydrazine in solution

Reaction conditions: $T=284.5\text{ K}$, $[Co^{2+}]_0=0.18\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[N_2H_4]_0=3.42\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m(\text{NaOH})=3.5\text{ g}$ and the quantity of inducing agent ($NaBH_4$), $q_{ind}=0.00064\text{ g}$

2.4 反应诱导剂及产物性质

在没有诱导剂和较低温度(约 288 K)下,在水-乙醇体系中 Co^{2+} 与 N_2H_4 不起反应。由于反应的自催化性质,只要能够在开始时生成少量 Co , 则反应就可以在较低温度下进行。因此我们在 $CoCl_2$ 的乙醇水溶液中加入少量 $NaBH_4$ (0.00066 g) 溶液,由于 $NaBH_4$ 的强还原性,将生成金属钴的细核, Co^{2+} 与 N_2H_4 的反应在这些细核表面进行,生成的 Co 在细核表面沉积,使颗粒长大。

图9是样品的X衍射图谱,可见, Co 主要是以立方相(JCPDS-15-0806)存在,也有少量的六方相(JCPDS-05-0727),没有观察到其它杂质的衍射峰存在。

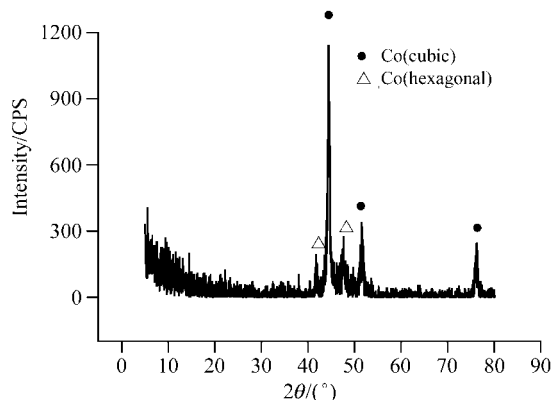


图9 溶液中肼还原样品的X衍射图谱

Figure 9 X-ray diffraction pattern of the sample precipitated by the reduction of Co^{2+} with hydrazine in solution

Reaction conditions: $T=288\text{ K}$, $[Co^{2+}]_0=0.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[N_2H_4]_0=4.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $m(\text{NaOH})=3.5\text{ g}$, and the quantity of inducing agent ($NaBH_4$), $q_{ind}=0.00066\text{ g}$

图10 是该样品的透射电镜照片,可见样品由许多

小颗粒组成, 平均粒径约为 30 nm.

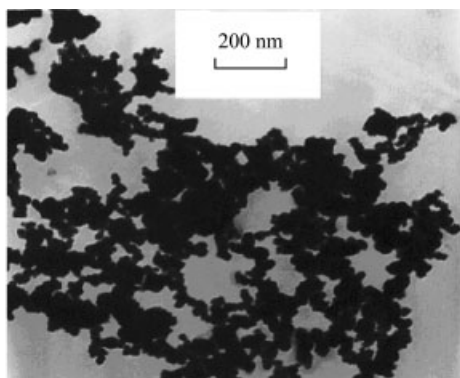


图 10 Co 的透射电镜照片

Figure 10 Transmission electron micrograph of the sample precipitated by the reduction of Co^{2+} with hydrazine in solution. Reaction conditions: $T=288\text{ K}$, $[\text{Co}^{2+}]_0=0.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{N}_2\text{H}_4]_0=4.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m(\text{NaOH})=3.5\text{ g}$, and the quantity of inducing agent (NaBH_4), $q_{\text{ind}}=0.00066\text{ g}$

2.5 制备不同比表面积的纳米钴微粒

我们试图通过改变 Co^{2+} 的浓度来改变所得纳米钴的比表面积, 结果列在表 3 中. 在其它条件不变时, 纳米金属钴的表面积随 Co^{2+} 浓度的变化不大, 在所用实验条件下, 当 Co^{2+} 浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 钴的比表面积最大, 为 $25\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 假定其为球形颗粒, 根据钴的密度计算的平均粒径为 27 nm , 与电子显微镜测得的结果基本一致.

表 3 Co^{2+} 浓度不同时, 纳米钴微粒的比表面积^a

Table 3 Surface areas of nano-sized Co particles prepared with different Co^{2+} concentrations^a

$[\text{Co}^{2+}]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.25	0.50	0.75	1.0
Surf. area/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	11	25	17	14

^a Other conditions: $T=288\text{ K}$, $[\text{N}_2\text{H}_4]_0=4.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m(\text{NaOH})=3.5\text{ g}$, and the quantity of inducing agent (NaBH_4), $q_{\text{ind}}=0.00066\text{ g}$.

3 结论

(1) 在水-乙醇体系中, 使用 NaBH_4 为诱导剂, 可以使 Co^{2+} 与 N_2H_4 的反应在较低温度(如 288 K)下进行, 制得纯度高的纳米金属钴微粒.

(2) CoCl_2 与 N_2H_4 间的反应分成二段进行, 第一段主要发生 Co^{2+} 被 N_2H_4 还原的反应, 待 Co^{2+} 反应完毕, 在纳米金属 Co 的催化作用下, 发生肼的歧化和分解反应. 及时过滤出产物, 可能减少肼的用量.

(3) 通过测量气体产物生成速率获得了 Co^{2+} 被 N_2H_4 还原的反应动力学方程, 该反应为典型的自催化过程, 对 Co^{2+} 和产物 Co 的反应级数均为 1, 而对 N_2H_4 的反应级数为 0, 反应活化能约为 $89\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(4) 改变 Co^{2+} 的浓度, 在一定程度上可改变产物纳米金属钴的表面积, 本工作中获得的最大表面积为 $25\text{ m}^2/\text{g}$, 对应的金属钴颗粒直径约为 30 nm .

References

- Wagner, M. L.; Schmidt, L. D. *J. Phys. Chem.* **1999**, *99*, 805.
- Ozaki, M. *Mater. Res. Soc. Bull.* **1989**, *14*, 35.
- Schmid, G.; Chi, L. F. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 515.
- Li, H.; Gong, W. *Acta Phys. Sin.* **1991**, *40*, 1356 (in Chinese).
(李华, 龚伟, 物理学报, **1991**, *40*, 1356.)
- Choi, C. J.; Dong, X. L.; Kim, B. K. *Scripta Mater.* **2001**, *44*, 2225.
- Dong, X. L.; Choi, C. J.; Kim, B. K. *Scripta Mater.* **2002**, *47*, 857.
- Jang, H. D.; Hwang, D. W.; Kim, D. P.; Kim, H. C.; Lee, B. Y.; Jeong, I. B. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 63.
- Xie, C. S.; Hu, J. H.; Wu, R.; Xia, H. *Nanostruct. Mater.* **1999**, *11*, 1061.
- Chen, Z.-Y.; Zhang, G.-C.; Zhu, Y.-R. *Acta Metall. Sin.* **1997**, *33*, 1109 (in Chinese).
(陈祖耀, 张国春, 朱玉瑞, 金属学报, **1997**, *33*, 1109.)
- Wang, F.; Zhang, Z.; Chang, Z. *Mater. Lett.* **2002**, *55*, 27.
- Gui, Z.; Fan, R.; Mo, W.; Chen, X.; Yang, L.; Hu, Y. *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 169.
- Zhu, Y.; Zheng, H.; Yang, Q.; Pan, A.; Yang, Z. *J. Cryst. Growth* **2004**, *260*, 427.
- Guo, F.; Zheng, H.; Yang, Z.; Qian, Y. *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 906.
- Zheng, H.-G.; Zeng, J.-H. *Acta Metall. Sin.* **1999**, *35*, 837 (in Chinese).
(郑化桂, 曾京辉, 金属学报, **1999**, *35*, 837.)
- Zheng, H. G.; Liang, J. H.; Zeng, J. H.; Qian, Y. T. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 47.
- Shen, J.; Li, Z.; Yan, Q.; Chen, Y. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8504.
- Shen, J.-Y.; Li, Z.-Y.; Hu, Z.; Hong, J.-M.; Chen, Y. *Acta Chim. Sinica* **1994**, *52*, 858 (in Chinese).
(沈俊一, 李智渝, 胡征, 洪建明, 陈懿, 化学学报, **1994**, *52*, 858.)