



# 一步水热法立方体形貌 四氧化三钴合成及机理探讨

张洪铭<sup>1</sup>, 王 晶<sup>1</sup>, 孙子婷<sup>1</sup>, 冯小刚<sup>1</sup>, 史忠祥<sup>1</sup>, 卢 杨<sup>1,2</sup>, 戴丽静<sup>1</sup>

(1. 大连交通大学 辽宁省无机超细粉体制备及应用重点实验室, 大连 116028;

2. 营口理工学院 化材系, 营口 115014)

**摘 要:**以硝酸钴和氢氧化钠为原料,在纯水体系下采取一步水热法合成出具有立方体形貌的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉体。利用 X 射线衍射、场发射扫描电镜、傅里叶变换红外光谱仪及透射电镜对样品相结构及微观形貌进行分析。结果表明:在不同  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  摩尔配比下,通过水热时间调整,均能生成单一的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相。期间产物经历了从  $\text{Co}(\text{OH})_2$  至  $\text{Co}_{1-x}^{\text{II}}\text{Co}_x^{\text{III}}(\text{OH})_{2-y}(\text{NO}_3)_{x+y}$  中间相混合相再至  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的相结构转变,中间相能否产生是  $\text{Co}(\text{OH})_2$  能否转变为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的关键。产物的微观形貌相应于相结构的变化经历了由片状  $\text{Co}(\text{OH})_2$  向立方体形  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的转变,立方体形貌的产生归因于溶解再结晶过程。

**关键词:**四氧化三钴;立方体形貌;溶解氧;硝酸根离子

文章编号:1004-0609(2020)-12-3018-08

中图分类号:TB321

文献标志码:A

四氧化三钴是一种化学性质稳定的典型过渡金属氧化物。因其具有特殊的电、磁及催化特性<sup>[1-6]</sup>,被广泛应用于超级电容器<sup>[7]</sup>、锂电池材料<sup>[8]</sup>、催化剂<sup>[9-10]</sup>等领域。目前,各国学者对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉体的制备及其形貌控制、性能表征等方面进行了大量的研究工作<sup>[11-16]</sup>。仅从制备方法看,有沉淀法<sup>[17]</sup>、液相法<sup>[18]</sup>和水热法<sup>[19-20]</sup>等,其中水热法因其有利于晶粒的溶解再结晶生长、且合成产物具有纯度高、分散性好、晶形可控且成本低等优点而受到更多的关注<sup>[21]</sup>。

现阶段,合成出立方体形  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉体的报道并不鲜见,例如, QIANG 等<sup>[22]</sup>通过调节前驱体的尺寸制备出立方氧化钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ );刘人生<sup>[23]</sup>利用溶剂热法调节实验参数,在  $\text{pH}=8$  时合成出平均粒径为 20 nm 的立方体  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉体;杨幼平等<sup>[24]</sup>利用水热法以  $\text{KOH}$  为碱源加入表面活性剂聚乙二醇制得了平均粒径为 15 nm 的立方体  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉体粒;第五江涛<sup>[25]</sup>利用水热-热分解法通过控制水热时间合成出微米级立方体形  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉体。但上述制备中都需添加不同种类的表面活性剂,或在水-醇体系下合成的,因此制备成本高且工艺复杂。由于我国对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的产量及消耗均占世界前列,因此研发出工艺简单且低成本的制备工艺具

有重要意义。

鉴于此,本工作在无添加剂的条件下,在纯水体系中采用水热法研究了原料配比和水热时间对产物相结构和微观形貌的影响,合成出了具有均一形貌的立方体形  $\text{Co}_3\text{O}_4$  亚微米粉体,并对其形成机理进行了探讨。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

配置一定浓度的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液(天津市东丽区天大化学试剂厂,分析纯),记为溶液 A。配置浓度为 0.05 mol/L 的  $\text{NaOH}$  溶液(天津市东丽区天大化学试剂厂,分析纯),记为溶液 B。将溶液 B 缓慢滴入溶液 A 中,产生蓝紫色絮状物,强力搅拌后絮状物由蓝色向粉色变化,在空气中搅拌 15 min 后将混合物移入带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中进行水热处理一定时间,并自然冷却至室温。将沉淀物取出离心,并用去离子水及无水乙醇各洗涤 3 次,于 80 °C 下干燥 12 h,得到灰黑色的终产物。

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0310300);辽宁省自然科学基金指导计划资助项目(2019-ZD-0090)

收稿日期:2019-12-26;修订日期:2020-05-15

通信作者:王 晶,教授,博士;电话:0411-84109776;E-mail: wangjing@djtu.edu.cn

## 1.2 样品制备样品表征

采用荷兰帕纳科公司的 Empyrean 型 X 射线衍射仪(Cu 靶材,  $K_{\alpha}$  辐射( $\lambda=0.15406$  nm), 工作电压和电流分别为 35 kV 和 50 mA)和美国 PE 公司生产的 Frontier 傅里叶变换红外光谱仪(测试范围为  $400\sim4000$   $\text{cm}^{-1}$ , 测试温度为  $25$   $^{\circ}\text{C}$ )对样品的物相结构进行测试, 其中傅里叶变换红外光谱仪测试样品采用 KBr 压片法制备; 利用德国卡尔蔡司公司的 SUPRA 55 型场发射扫描电子显微镜(工作电压为  $5.0$  kV) 和日本电子株式会社生产的 JEM-2100F 型透射电子显微镜(加速电压  $200$  kV)对样品的微观形貌进行放大观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料比对产物相结构及微观形貌的影响

图 1 所示为  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{OH}^{-}$  在不同摩尔比下于  $180$   $^{\circ}\text{C}$  水热  $6$  h 处理获得产物的 XRD 谱。将产物的 XRD 谱与标准卡片比对得知:  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{OH}^{-}$  摩尔比为  $1:3$  和  $1:2.5$  时获得产物的衍射峰位置与标准卡片 (No.PDF30-0443) 的衍射峰完全吻合, 表明在上述配比下获得产物为氢氧化钴( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ), 且随着  $\text{OH}^{-}$  摩尔量的减少,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  特征峰强度随之减弱, 说明其结晶度逐渐降低; 当  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{OH}^{-}$  摩尔比为  $1:2$  时, 有部分  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相衍射峰出现, 此时产物为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的混合相结构; 当  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{OH}^{-}$  摩尔比升至  $1:1$  时, 产物的衍射峰出现显著变化, 此时产物由  $\text{Co}_{1-x}^{\text{II}}\text{Co}_x^{\text{III}}(\text{OH})_{2-y}(\text{NO}_3)_{x+y}$  [26-29] 和  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的混合相组成, 其中  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的特征峰仅在  $2\theta$  角为  $19.053^{\circ}$ 、

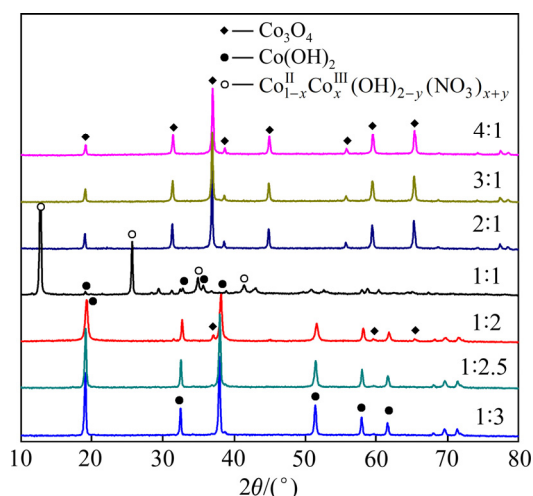


图 1 不同原料配比下获得产物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of products obtained with different raw material ratios

$32.210^{\circ}$  和  $35.612^{\circ}$  处显现出强度较低的衍射峰, 这可能是由于溶液中  $\text{NO}_3^{-}$  的离子数量过高, 大量  $\text{NO}_3^{-}$  进入氢氧化钴层间, 导致氢氧化钴结构缺陷增多, 引起  $\text{Co}(\text{OH})_2$  相的衍射峰减弱; 继续增加钴离子的摩尔量, 当  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{OH}^{-}$  摩尔比为  $2:1$  与  $3:1$  时, 对应  $\text{Co}(\text{OH})_2$  相的衍射峰变得更低且呈弥散状态, 而对应  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相的衍射峰强度增大; 当  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{OH}^{-}$  摩尔比为  $4:1$  时, 产物的衍射峰位置与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的标准 PDF 卡片 (NO.PDF42-1467) 一致, 说明该类配比下获得的产物均为纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相。基于上述 XRD 分析结果可得:  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{OH}^{-}$  摩尔比小于  $1:1$  时产物主要为氢氧化钴, 随着氢氧根含量的减少及硝酸根的增加产物逐渐向四氧化三钴物质过渡; 当  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{OH}^{-}$  摩尔比大于  $1:1$  时产物主要为四氧化三钴, 并且随着硝酸钴的增加, 在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  特征峰逐渐增强的同时, 其半峰宽变窄, 亦证实得到的产物结晶度越来越高。

图 2 所示为  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{OH}^{-}$  在不同摩尔比下于  $180$   $^{\circ}\text{C}$  水热  $6$  h 处理获得产物的 SEM 像。由图 2 可知, 当  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{OH}^{-}$  摩尔比为  $1:3$  和  $1:2.5$  时, 产物呈类似六角片状形貌; 当二者摩尔比为  $1:2$  时, 产物由片状和具有明显棱角的多面体颗粒组合而成; 当二者摩尔比为  $1:1$  时产物又转变为不规则薄片形貌, 这种特殊形貌与前文 XRD 衍射结果中特殊相衍射峰对应; 当二者摩尔比为  $2:1$  时产物为类多面体形貌; 随着  $\text{Co}^{2+}$  摩尔量的增加, 产物表面越来越圆滑, 最终当二者摩尔比为  $4:1$  时, 产物的微观形貌为类球形, 且颗粒间的分散性较好, 并未出现明显的团聚现象。综合以上分析易知, 在  $\text{OH}^{-}$  摩尔量减少且  $\text{Co}^{2+}$  摩尔量增加的过程中, 产物微观形貌呈现出由六角片状向棱角多面体、再至类球形的演变过程。

### 2.2 水热时间对产物相结构及微观形貌的影响

由上述分析可知, 当  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{OH}^{-}$  摩尔比为  $1:2$  时, 水热处理  $6$  h 存在微弱的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相衍射峰, 且微观形貌出现了不同于  $\text{Co}(\text{OH})_2$  六角片状的多面体形貌, 表明此配比下有形成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相的可能。鉴于此基于工业可行性及环境因素等考量, 本节在前文工作的基础上继续研究了  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{OH}^{-}$  摩尔比为  $1:2$  时水热时间对产物相结构与微观形貌的影响。

图 3(a)所示为  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{OH}^{-}$  摩尔比为  $1:2$  时在  $180$   $^{\circ}\text{C}$  下进行不同时间的水热处理获得样品的 XRD 谱。经物相检索可知, 经  $12$  h 和  $24$  h 水热处理后所得产物的衍射峰与  $\text{Co}(\text{OH})_2$  标准卡片 (NO.PDF30-0443) 吻合, 此外, 在  $2\theta$  为  $31.366^{\circ}$ 、 $36.925^{\circ}$  及  $59.495^{\circ}$  处存在较

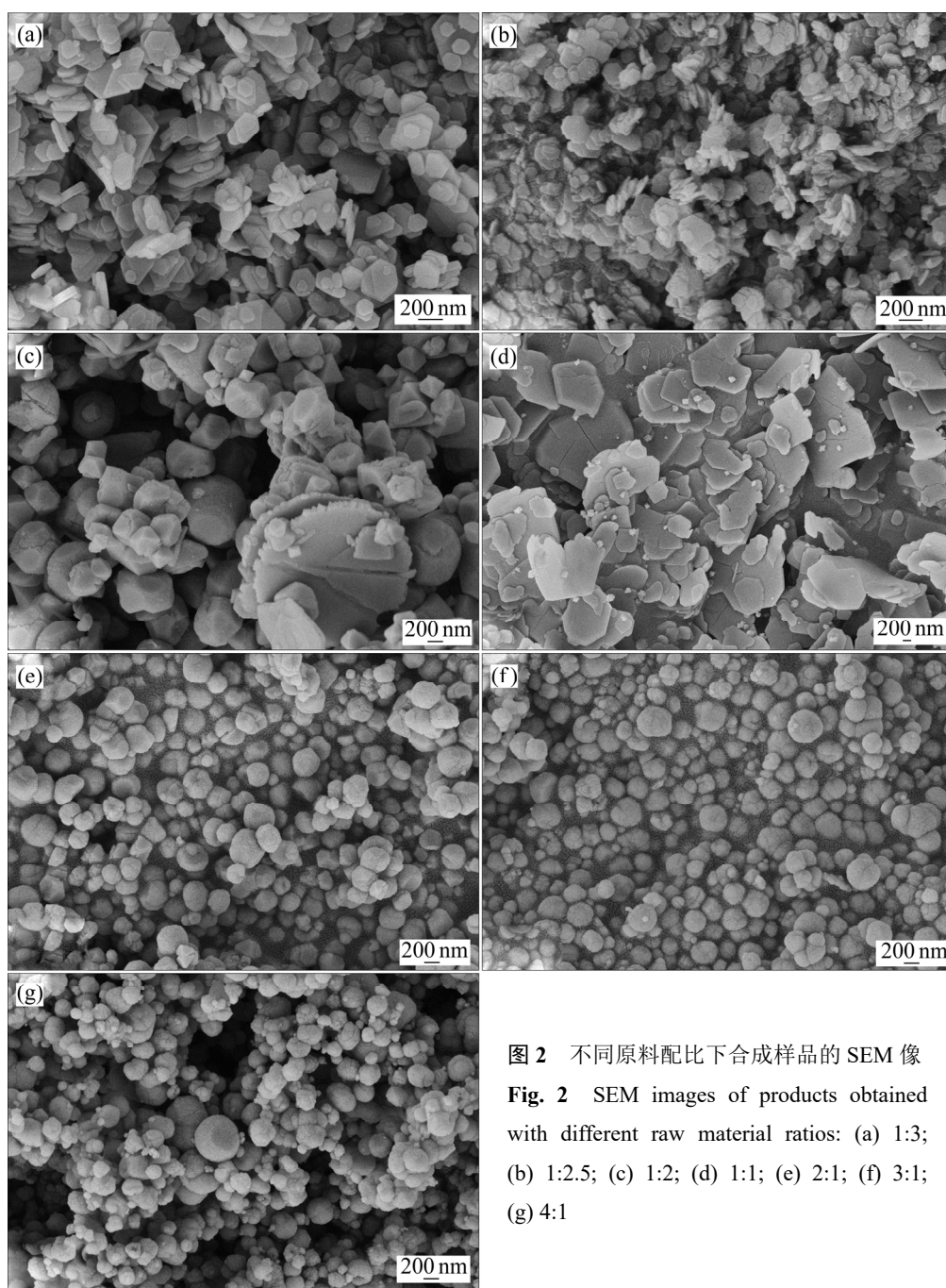


图2 不同原料配比下合成样品的SEM像

Fig. 2 SEM images of products obtained with different raw material ratios: (a) 1:3; (b) 1:2.5; (c) 1:2; (d) 1:1; (e) 2:1; (f) 3:1; (g) 4:1

弱衍射峰归属于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (NO.PDF43-1003), 这说明该条件下获得产物为  $\text{Co}(\text{OH})_2$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的混合相, 这与图1中水热处理6 h即存在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的分析相符。随着水热时间的延长,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  特征峰强度随之减弱, 反之  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相特征峰强度则逐渐增强, 说明产物逐渐在向  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相转化; 当水热处理达到36 h时, 在  $2\theta$  为  $12.803^\circ$  和  $25.681^\circ$  处出现  $\text{Co}_{1-x}^{II}\text{Co}_x^{III}(\text{OH})_{2-y}(\text{NO}_3)_{x+y}$  相特征峰, 并且该水热时间条件下产物中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相的比例占有主导地位; 水热时间继续延长至48 h, 产物的衍射峰位置与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  标准卡片 (NO.PDF65-3103) 衍射峰位置完全吻合, 未有其他相衍射峰存在, 表明在

水热处理48 h后获得产物全部为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相, 且衍射峰强而尖锐, 表明产物的结晶度较高。因此, 在  $180^\circ\text{C}$  下控制水热时间为48 h时可合成出纯相  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。

图3(b)给出了图3(a)在不同水热时间下获得产物的FT-IR谱。如图所示, 在  $450\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  范围内存在多处吸收峰, 其中  $3630\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应  $\text{Co}(\text{OH})_2$  中OH基的伸缩振动特征峰, 该峰处于高波数的原因是由于结构中没有氢键。  $1384\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰是由  $\text{NO}_3^-$  的伸缩振动引起,  $668$  和  $588\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为氧化物晶格中Co—O的伸缩振动吸收峰; 在  $500\text{ cm}^{-1}$  出现的吸收峰归属  $\text{Co}(\text{OH})_2$  中Co—OH的弯曲振动;



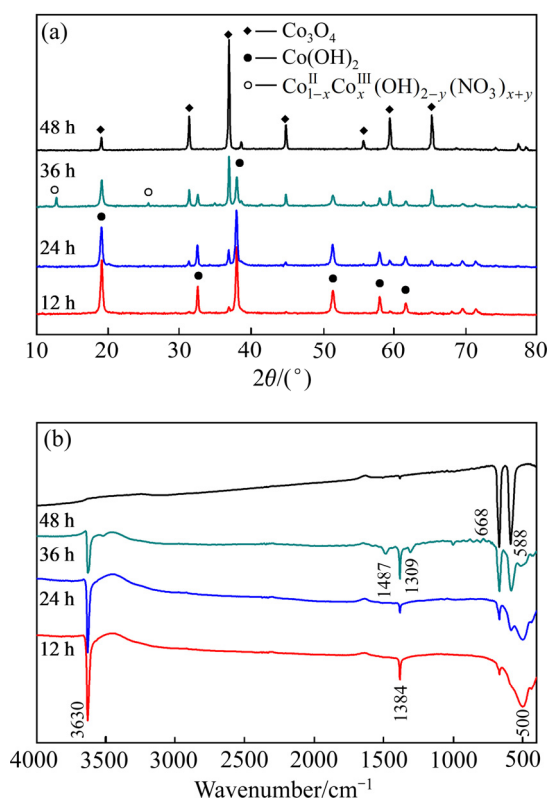


图 3 不同水热时间下获得产物的 XRD 和 FT-IR 谱

**Fig. 3** XRD patterns(a) and FT-IR spectra(b) of samples synthesized at different hydrothermal time

上述伸缩振动吸收峰的变化也印证了合成过程中产物相结构的变化。其中, 水热时间为 12 h 和 24 h 时,

FT-IR 谱中存在  $\text{NO}_3^-$  的伸缩振动特征峰而 XRD 中未显示出  $\text{NO}_3^-$  的存在, 因为  $\text{NO}_3^-$  进入片层结构中间, 且并未与  $\text{Co}(\text{OH})_2$  形成化学键, 故存在上述现象, 这也是结构中没有氢键产生的原因; 当水热时间为 36 h 时, 在  $1384\text{ cm}^{-1}$  附近出现分支谱带现象是由于  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{Co}(\text{OH})_2$  之间形成化学键, 并发生电子转移, 使得  $\text{NO}_3^-$  发生偶极矩变化从而出现分支谱带; 当水热时间为 48 h 时, O—H 和 Co—OH 的伸缩振动特征峰的消失, 意味着产物全部转化为纯相  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。

图 4 所示为与图 3 对应的在不同水热时间下获得产物的 SEM 像。由图 4 可见, 随着水热时间增加, 产物经历了由六角片状形貌再到立方体颗粒的形貌转变。水热处理 12 h 后, 产物由大小不一、厚度约 50 nm 的六角片状颗粒组成, 其中混有若干立方体状颗粒, 颗粒尺寸大小不一; 随着水热时间的延长, 由图 4(a) 和(b)可见, 六角片状尺寸逐渐减小, 且向均一尺寸转变, 同时在部分位置可以观察到立方体颗粒, 水热时间达到 36 h 时产物中类立方体形貌的颗粒数量明显增多, 同时片状颗粒的尺寸则表现出减小趋势; 当水热时间到达 48 h 时, 产物全部为立方体颗粒, 且颗粒尺寸大小均一, 边长在 200 nm 以下。

图 5 所示为水热 12 h 得到的产物  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的 TEM 像。由图 5(a)可见, 样品呈大小不一的六角片状颗粒组成; 由图 5(b)可见, 六角单片颗粒轮廓很清晰; 图 5(c)所示为图 5(b)中单片颗粒的高分辨透射电镜图, 图中标注的不同方向的晶格条纹间距分别对应  $\text{Co}(\text{OH})_2$

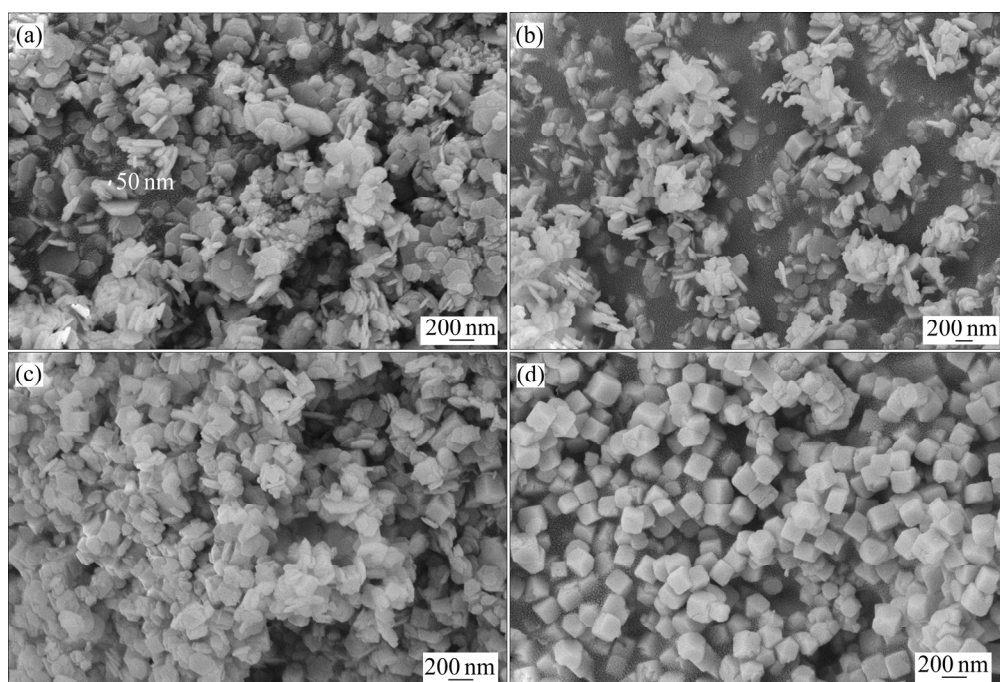


图 4 不同水热时间下合成样品的 SEM 像

**Fig. 4** SEM images of samples synthesized at different hydrothermal time: (a) 12 h; (b) 24 h; (c) 36 h; (d) 48 h

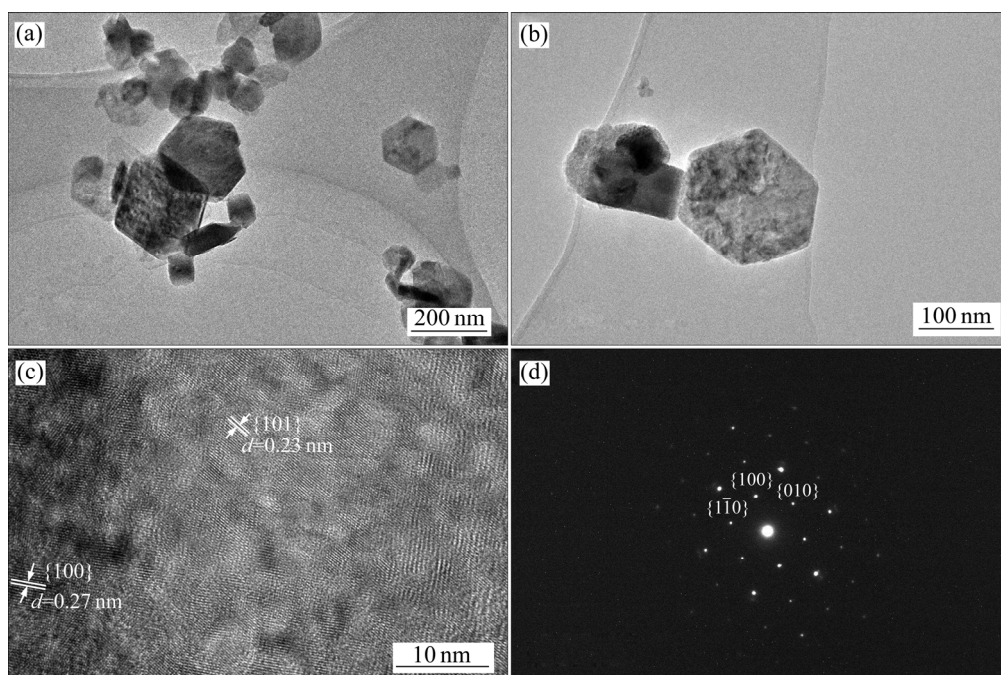


图5 水热处理样品  $\text{Co(OH)}_2$  的 TEM 像

Fig. 5 TEM images of hydrothermally treated sample  $\text{Co(OH)}_2$ : (a), (b) TEM images; (c) HRTEM image; (d) SAED image

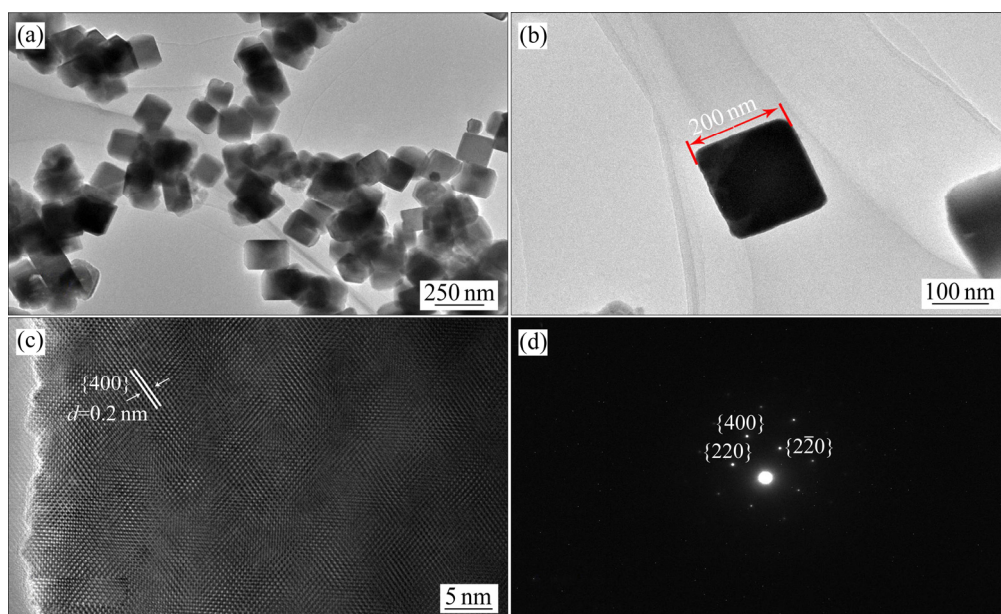


图6 水热处理样品  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 TEM 像

Fig. 6 TEM images of hydrothermally treated sample  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : (a), (b) TEM images; (c) HRTEM image; (d) SAED image

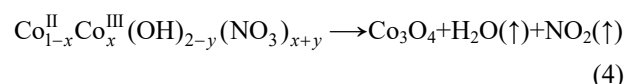
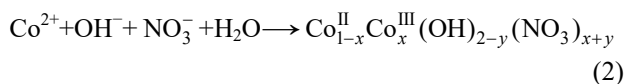
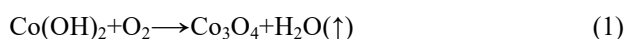
的 $\{100\}$ 与 $\{101\}$ 晶面；图 5(d)中明亮的选区衍射斑点说明了获得样品为单晶结构，且测量出的晶面间距结果与图 5(c)对应一致。图 6 所示为水热 48 h 获得的产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 TEM 像。从图 6(a)和(b)均可见，产物为立方体形貌，且颗粒尺寸大小均一，边长在 200 nm 左右；图 6(c)所示为产物的高分辨 TEM 像，其晶格条纹间距为 0.2 nm 对应  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 $\{400\}$ 晶面；图 6(d)中明亮

的选区衍射斑点说明了获得样品为单晶结构，且测量出的晶面间距结果与图 6(c)对应一致。

根据上述实验结果分析可知：短时间水热易于获得大尺寸的六角片状  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ ，由于整个水热封闭反应系统中存在一定的溶解氧，因此可将溶液中部分  $\text{Co(OH)}_2$  直接氧化成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ；随水热时间的延长，溶解氧与产物更充分接触，导致部分  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  氧化脱



水,从而发生部分层间剥离,造成大尺寸的片状结构向小尺寸转变,与此同时,由于溶液中存在大量的  $\text{NO}_3^-$ ,通过扩散作用进入层状水滑石结构  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  中;随着水热时间的继续延长,进入层间的  $\text{NO}_3^-$  中的一个 O 以  $\text{O}^-$  形式与金属  $\text{Co}^{2+}$  配位,通过电荷转移,使得部分  $\text{Co}^{2+}$  氧化成  $\text{Co}^{3+}$ ,得到亚稳态的中间产物  $\text{Co}_{1-x}^{\text{II}}\text{Co}_x^{\text{III}}(\text{OH})_{2-y}(\text{NO}_3)_{x+y}$ ,故而导致大尺寸层状  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  结构全部转变为片状小颗粒。同时,在温度和压力的双重作用下,具有高能态的亚稳态中间产物分解出小体积新相  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶胚,而溶液中存在大体积的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶核,由于表面能的不同,小体积晶胚溶解,大体积晶核长大。通过上述溶解再结晶过程,降低了整个体系能量,最终得到规整的立方体形貌的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。上述过程可以用如下反应式表示。



上述分析说明了溶解氧和  $\text{NO}_3^-$  在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的合成中起着至关重要的作用,立方体形  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉体的形成可归因于如下过程:首先溶解氧化  $\text{Co}(\text{OH})_2$  为少量的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶核,大量硝酸根对  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的侵蚀作用造成过渡态  $\text{Co}_{1-x}^{\text{II}}\text{Co}_x^{\text{III}}(\text{OH})_{2-y}(\text{NO}_3)_{x+y}$  中间体的形成,该中间体经过电荷传递将  $\text{Co}^{2+}$  氧化为  $\text{Co}^{3+}$ ,形成小颗粒  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶胚,最后,通过溶解再结晶过程形成了立方体形  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。图7所示为产物形貌演变示意图。

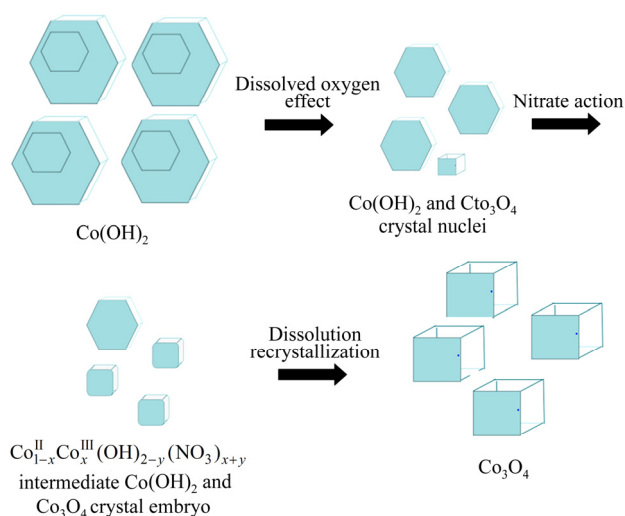


图7 产物形貌演变示意图

Fig. 7 Schematic diagram of product morphology evolution

### 3 结论

1) 在未添加表面活性剂的条件下,以硝酸钴和氢氧化钠为原料,且在摩尔配比为1:2条件下于180℃水热48h一步得到粉体均一、形貌规整的立方体结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉体。

2) 通过讨论各阶段产物相结构和微观形貌的变化过程可知,产物经历了由六角片状的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  到  $\text{Co}(\text{OH})_2$  与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  混合相再到过程中间体  $\text{Co}_{1-x}^{\text{II}}\text{Co}_x^{\text{III}}(\text{OH})_{2-y}(\text{NO}_3)_{x+y}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  混合相最终生成纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相结构的转变,该结果与溶解氧和硝酸根对  $\text{Co}^{2+}$  的氧化作用有关,且终产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的立方体微观形貌的产生可归因于溶解再结晶过程。

### REFERENCES

- [1] BYULEE Y, YOUNGSIK C, YOUNGDUK H. Evolution of the morphology of  $\text{Cu}_2\text{O}$  microcrystals: Cube to 50-facets polyhedron through beveled cube and rhombicuboctahedron[J]. Cryst Eng Comm, 2017, 19(12): 1-7.
- [2] XU C S, ZHI A Y, YI F Z, HAO Y Y. Catalytic degradation of phenol by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocubes[J]. Current Nanoscience, 2013, 9: 128-131.
- [3] MEHER S K, RAO G R. Ultralayered  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for high-performance supercapacitor applications[J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 15646-15654.
- [4] 王成均, 党晓娥, 马旭利, 徐斌. 电池级四氧化三钴生产工艺研究[J]. 金属功能材料, 2014, 21(2): 36-40.  
WANG Cheng-jun, DANG Xiao-e, MA Xu-li, XU Bin. Study on the production technology of battery grade cobalt tetroxide[J]. Metal Functional Materials, 2014, 21(2): 36-40.
- [5] 王兴磊, 欧阳艳, 罗新泽. 四氧化三钴超级电容器电极材料的制备与研究[J]. 无机盐工业, 2009, 41(9): 15-17.  
WANG Xing-lei, OUYANG Yan, LUO Xin-ze. Preparation and research of electrode materials for cobalt trioxide supercapacitor[J]. Inorganic Salt Industry, 2009, 41(9): 15-17.
- [6] 葛金龙, 杨珊珊, 孙鹏飞. 形貌可控  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉体的制备及表征[J]. 长春师范大学学报(自然科学版), 2018, 37(6): 107-111.  
GE Jin-long, YANG San-san, SUN Peng-fei. Preparation and characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  powder with controllable morphology[J]. Journal of Changchun Normal University

- (Natural Science), 2018, 37(6): 107–111.
- [7] 孙 汶, 朱 平. 蜂窝状四氧化三钴的制备及其超级电容器性能[J]. 微纳电子技术, 2016, 53(3): 201–204.
- SUN Wen, ZHU Ping. Preparation of honeycomb cobalt tetroxide and its supercapacitor performance[J]. Micro-nano Electronic Technology, 2016, 53(3): 201–204.
- [8] XIAO X L, LIU X F, ZHAO H, CHEN D F, LIU F Z, XIANG J H, HU Z B, LI Y D. Facile shape control of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and the effect of the crystal plane on electrochemical performance[J]. Adv Mater, 2012, 24(42): 5762–6.
- [9] 王 艳. 四氧化三钴纳米材料的合成及其性能的研究[J]. 化工管理, 2018(29): 100–102.
- WANG Yan. Study on synthesis and properties of cobalt oxide nanomaterials[J]. Chemical Engineering Management, 2018(29): 100–102.
- [10] CORDOBA M, RAMIREZ A, MIRANDA C, LEDERHOS C, ARDILA A, POUILLOUX Y. Catalytic activity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  supported on activated carbon for alcohols oxidation[J]. Current Catalysis, 2018, 7(3): 185–193.
- [11] 门永玲, 邹如意, 罗贵铃, 马欣莉, 王 思, 王 萌, 孙伟. 片状多孔六边形四氧化三钴的制备表征与电容性能研究[J]. 海南师范大学学报(自然科学版), 2019, 32(1): 6–11.
- MEN Yong-ling, ZHOU Ru-yi, LUO Gui-ling, MA Xin-li, WANG Si, WANG Meng, SUN Wei. Preparation, characterization and capacitance study of plate-like porous hexagonal cobalt tetraoxide[J]. Journal of Hainan Normal University (Natural Science Edition), 2019, 32(1): 6–11.
- [12] HE T, CHEN D R, JIAO X L, WANG Y L, DUAN Y Z. Solubility-controlled synthesis of high-quality  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals[J]. Chem Mater, 2005, 17: 4023–4030.
- [13] 储志强, 郭学益, 张 立, 田庆华. 钴盐沉淀-热分解法制备超细八面体四氧化三钴[J]. 金属材料与冶金工程, 2012, 40(5): 3–6.
- CHU Zhi-qiang, GUO Xue-yi, ZHANG Li, TIAN Qing-hua. Cobalt salt precipitation-thermal decomposition method for preparation of ultrafine octahedral tricobalt tetroxide[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2012, 40(5): 3–6.
- [14] 张 平, 雷 超, 鲁振江, 季辰辰, 蔡长君, 包淑娟, 贾殿赠. 不同形貌  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{NiO}$  的可控合成及光学性质[J]. 无机化学学报, 2012, 28(7): 1435–1440.
- ZHANG Ping, LEI Chao, LU Zhen-jiang, JI Chen-chen, CAI Chang-jun, BAO Shu-juan, JIA Dian-zeng. Controllable synthesis and optical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{NiO}$  with different morphologies[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(7): 1435–1440.
- [15] ZHAO X Y, LIU Y P, WANG J Y, QIAN L X, YAO L, CHEN Z J, CAI Q, XING X Q, WU Z H. Modulating the hydrothermal synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoOOH}$  nanoparticles by  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration[J]. Norg Chem, 2019, 58: 7054–7061.
- [16] 杨幼平, 刘人生, 黄可龙, 张平民. 碱式碳酸钴热分解制备四氧化三钴及其表征[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(1): 108–111.
- YANG You-ping, LIU Ren-sheng, HUANG Ke-long, ZHANG Ping-min. Preparation and characterization of cobalt tetroxide by thermal decomposition of basic cobalt carbonate[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2008, 39(1): 108–111.
- [17] 郑兴芳, 郭成花, 张 军. 四氧化三钴粉末的沉淀法制备及表征[J]. 光谱实验室, 2012, 29(3): 1838–1841.
- ZHENG Xing-fang, GUO Cheng-hua, ZHANG Jun. Preparation and characterization of cobalt tetroxide powder by precipitation method[J]. Spectral Laboratory, 2012, 29(3): 1838–1841.
- [18] 张朋立, 宋顺林, 刘亚飞, 陈彦彬. 液相制备四氧化三钴新工艺研究[J]. 山东化工, 2017, 46(6): 48–50.
- ZHANG Peng-li, SONG Shun-lin, LIU Ya-fei, CHEN Yan-bin. Study on the new technology for preparing cobalt tetroxide in liquid phase[J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(6): 48–50.
- [19] 赵金刚. 三种纳米结构的水热合成和表征[D]. 南京: 南京大学, 2012: 1–94.
- ZHAO Jin-gang. Hydrothermal synthesis and characterization of three nanostructures[D]. Nanjing: Nanjing University, 2012: 1–94.
- [20] JIN L L, LI X W, MING H, WANG H H. Hydrothermal synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with different morphologies towards efficient Li-ion storage[J]. RSC Adv, 2014, 4: 6083–6089.
- [21] 方 谋, 王要武, 尚玉明, 赵 骁, 王 莉, 何向明, 陈敬波, 毛宗强. 水热法和合成  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  纳米复合材料[J]. 化工学报, 2013, 64(S1): 194–197.
- FANG Mou, WANG Yao-wu, SHANG Yu-ming, ZHAO Xiao, WANG Li, HE Xiang-ming, CHEN Jing-bo, MAO Zong-qiang. Hydrothermal method and synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocomposites[J]. Journal of Chemical Engineering, 2013, 64(S1): 194–197.
- [22] QIANG D, KUMADA N, YONESAKI Y, TAKEI

- T, KINOMURA N. Cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nanorings prepared from hexagonal  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  nanosheets[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46: 1156–1162.
- [23] 刘人生. 溶剂热法制备纳米四氧化三钴及其电化学性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007: 1–64.
- LIU Ren-sheng. Solvothermal preparation of nano-cobalt tetroxide and its electrochemical properties[D]. Changsha: Central South University, 2007: 1–64.
- [24] 杨幼平, 张平民, 刘人生, 黄可龙. 前驱体对四氧化三钴形貌的影响与表征[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(2): 442–449.
- YANG You-ping, ZHANG Ping-min, LIU Ren-sheng, HUANG Ke-long. Influence and characterization of precursor on the morphology of cobalt tetraoxide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(2): 442–449.
- [25] 第五江涛. 不同形貌四氧化三钴颗粒的制备及其电化学性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2016: 1–53.
- DIWU Jiang-tao. Preparation and electrochemical properties of tri-cobalt oxide particles with different shapes[D]. Taiyuan: North University of China, 2016: 1–53.
- [26] XU R, ZENG H C. Mechanistic investigation on salt-mediated formation of free-standing  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocubes at 95 °C[J]. J Phys Chem B, 2003, 107: 926–930.
- [27] 吕永阁, 李 勇, 塔 娜, 申文杰.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米立方体的可控合成及其 CO 氧化反应性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(2): 382–388.
- LÜ Yong-ge, LI Yong, TA Na, SHEN Wen-Jie. Controllable synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocube and its CO oxidation performance[J]. Acta Phys Chim Sin, 2014, 30(2): 382–388.
- [28] FENG J, ZENG H C. Size-controlled growth of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocubes[J]. Chem Mater, 2003, 15: 2829–2835.
- [29] XU Z P, ZENG H C. Control of surface area and porosity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  via intercalation of oxidative or nonoxidative anions in hydrotalcite-like precursors[J]. Chem Mater, 2000, 12: 3459–3465.

## Synthesis and mechanism of cobalt oxide by hydrothermal one-step method

ZHANG Hong-ming<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>, SUN Zi-ting<sup>1</sup>, FENG Xiao-gang<sup>1</sup>, SHI Zhong-xiang<sup>1</sup>, LU Yang<sup>1,2</sup>, DAI Li-jing<sup>1</sup>

(1. Liaoning Key Laboratory for Fabrication and Application of Superfine Inorganic Powders,  
Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China;

2. Department of Chemical Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China)

**Abstract:** Cubic cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) was synthesized from cobalt nitrate and sodium hydroxide by one-step hydrothermal method in a pure water system. The phase structure and micromorphology analysis of the sample were studied by using XRD, SEM, FT-IR and TEM. The results show that under different molar ratios of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{OH}^-$ , a single  $\text{Co}_3\text{O}_4$  phase can be generated through hydrothermal time adjustment. During the period, the product undergoes a transition from  $\text{Co}(\text{OH})_2$  to mixed phase  $\text{Co}_{1-x}^{\text{II}}\text{Co}_x^{\text{III}}(\text{OH})_{2-y}(\text{NO}_3)_{x+y}$  to pure phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . The generation of mesophase is the key to  $\text{Co}(\text{OH})_2$  to the transformation of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  into  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . The micro-morphology of the product has undergone a from platelet cubic  $\text{Co}_3\text{O}_4$  corresponding to the change of phase structure, and the generation of cubic micro-morphology can be attributed to the dissolution and recrystallization process.

**Key words:** cobalt trioxide; cube structure; dissolved oxygen; nitrate

**Foundation item:** Project(2017YFB0310300) supported by the National Key Research and Development Plan, China;  
Project (2019-ZD-0090) supported by the Liaoning Province Natural Fund Guidance Plan, China

**Received date:** 2019-12-26; **Accepted date:** 2020-05-15

**Corresponding author:** WANG Jing; Tel: +86-411-84109776; E-mail: wangjing@djtu.edu.cn

(编辑 何学锋)