

前驱体对四氧化三钴形貌的影响与表征

杨幼平, 张平民, 刘人生, 黄可龙

(中南大学 化学与化工学院, 长沙 410083)

摘要: 以 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为钴源, 聚乙二醇(PEG)20 000 为表面活性剂, 在水-正丁醇溶剂体系中, 分别以氢氧化钾、碳酸铵和草酸为沉淀剂, 采用沉淀法制备氢氧化钴、碱式碳酸钴和草酸钴前驱体。氢氧化钴前驱体于 160 通过水热氧化法, 可制得立方体状四氧化三钴(Co_3O_4)。碱式碳酸钴和草酸钴前驱体采用水热-热分解法分别于 450 和 400 煅烧 3 h 可制得球链状和棒状 Co_3O_4 。用热重分析、红外光谱、X 射线衍射和透射电镜对所制得前驱体和产物 Co_3O_4 的形貌和结构进行表征, 并对所制备的不同形貌 Co_3O_4 进行电化学性能测试。研究结果表明: 产物 Co_3O_4 的形貌与其前驱体和制备方法有关, 当采用氢氧化钴前驱体可制备平均晶粒度约为 15 nm 的立方体状 Co_3O_4 ; 当采用碱式碳酸钴和草酸钴前驱体可分别制得直径约为 40 nm、长约为 100 nm 的球链状 Co_3O_4 和直径约为 0.1 μm 、长度可达 1 μm 的棒状 Co_3O_4 。通过对不同形貌的 Co_3O_4 进行循环充放电测试, 可知纳米级 Co_3O_4 的电化学性能优于微米级 Co_3O_4 的; 立方体状 Co_3O_4 的电化学性能优于其他形貌 Co_3O_4 的电化学性能, 其循环 10 次后的充电比容量为 406 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。

关键词: 四氧化三钴; 前驱体; 形貌; 水热法; 热分解; 电化学性能

中图分类号: O614.81⁺2

文献标志码: A

Influence of precursor on morphology of Co_3O_4 and characterization

YANG You-ping, ZHANG Ping-min, LIU Ren-sheng, HUANG Ke-long

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ and CoC_2O_4 precursors were prepared by precipitation method using $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as cobalt source, polyethylene glycol(PEG) 20 000 as surfactant, water-*n*-butanol as solvent system, and KOH, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as precipitating agent, respectively. The nanocubic Co_3O_4 was synthesized through $\text{Co}(\text{OH})_2$ precursor at 160 by hydrothermal oxidation method. The catenuliform-like and rod-like Co_3O_4 powders were obtained when $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ and CoC_2O_4 precursors were calcined at 450 and 400 for 3 h by hydrothermal-thermal decomposition method, respectively. The morphology and structure of precursor and Co_3O_4 product were characterized by thermogravimetry(TG), infrared(IR) spectrum, X-ray diffractometry(XRD) and transmission electron microscopy(TEM). The electrochemical performance of as-prepared Co_3O_4 with different morphologies was tested. The results show that the morphologies of Co_3O_4 change with the precursors prepared using different precipitating agents and methods. The cubic Co_3O_4 with particle size of 15 nm can be obtained using $\text{Co}(\text{OH})_2$ as precursor, and catenuliform-like Co_3O_4 with about 40 nm in diameter and 100 nm in length and rod-like Co_3O_4 with about 0.1 μm in diameter and 1 μm in length can be obtained using $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ and CoC_2O_4 as precursors, respectively. The electrochemical performance of nano- Co_3O_4 is superior to that of micro- Co_3O_4 . The cubic Co_3O_4 shows the best electrochemical performance in all the as-prepared Co_3O_4 samples, and its specific charge capacity retains 406 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ after 10 discharge-charge cycles.

Key words: Co_3O_4 ; precursor; morphology; hydrothermal method; thermal decomposition; electrochemical performance

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50542004); 中南大学“大学生创新创业启航行动”资助项目(CX39)

收稿日期: 2010-06-09; 修订日期: 2010-09-22

通信作者: 黄可龙, 教授, 博士; 电话: 0731-88879850; E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

过渡金属氧化物四氧化三钴(Co_3O_4) 主要用作锂离子电池正极材料 LiCoO_2 的生产原料, 而锂离子电池负极材料应用最广的主要是石墨, 它具有价格低廉, 但其理论比容量只有 $372 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ^[1]。随着锂离子电池需求量的增加, 迫切需要开发新的负极材料。由于 Co_3O_4 具有较高的比容量(理论值为 $890 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)^[2], 作为锂离子电池负极材料^[2-3]受到广泛关注。

制备 Co_3O_4 的方法有热分解法^[4-5]、溶胶-凝胶法^[6]、水热法^[7-8]、溶剂热法^[9-10]和化学气相沉淀法^[11]等。工业上常用钴盐热分解制备 Co_3O_4 , 该法工艺简单、便于操作, 但制得的 Co_3O_4 粒度较大且分布宽, 其物理化学性能难以达到电子工业的要求。由于水热氧化法是在氧化剂存在的情况下通过水热处理制备纳米氧化物的方法, 它具有经水热处理后可直接得到产品, 不需要高温煅烧, 所制得的材料具有活性好、纯度高、形貌和颗粒大小可控等优点^[12]; 而水热-热分解法是利用水热反应制得前驱体, 然后在空气中焙烧, 是一种制备不同形貌纳米氧化物的有效方法^[13], 且水热处理起模板作用, 这样能有效地解决采用单独热分解法的缺陷。又由于 Co_3O_4 的粒度大小、形貌、单分散性与其电化学性能有关^[14], 而材料的制备方法对其形貌及电化学性能会产生影响。为此, 本文作者采用水热氧化法处理氢氧化钴前驱体制得纳米立方体状 Co_3O_4 ; 采用水热-热分解法处理碱式碳酸钴和草酸钴前驱体, 制得球链状和棒状 Co_3O_4 , 并通过热重(TG)和导数热重(DTG)分析、红外(IR)光谱、X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)对所制得的前驱体和 Co_3O_4 产物的结构和形貌进行表征, 此外, 用不同前驱体所制备的不同形貌 Co_3O_4 作为锂离子电池负极材料, 考查其电化学性能。

1 实验

1.1 Co_3O_4 样品的制备

1) 以 KOH 为沉淀剂, 采用水热氧化法制备立方体状 Co_3O_4

将 $15 \text{ mmol Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 去离子水, 于室温和磁力搅拌下, 加入 $15 \text{ mL } 5\%$ (质量分数)的表面活性剂聚乙二醇(PEG)20 000 和 15 mL 有机溶剂正丁醇, 缓慢滴加 1.0 mol/L KOH 溶液, 得到蓝色悬浊液, 控制悬浊液的 pH 值为 $8\sim 9$, 再滴加一定量的 $30\%\text{H}_2\text{O}_2$, 将此棕黑色悬浊液装进容积为 100 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜内, 其装填度为 75% , 密封后于 160°C 下反应 10 h , 自然冷却至室温。

将所得的黑色沉淀离心分离, 依次用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次, 于 80°C 干燥 6 h , 即得到 Co_3O_4 产物。按上述制备方法在滴加 H_2O_2 后, 未经水热处理, 直接将沉淀物离心分离后洗涤、干燥, 所得产物记为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体。

2) 以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂, 采用水热-热分解法分别制备球链状和棒状 Co_3O_4

将 $10 \text{ mmol Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 去离子水中, 加入 $15 \text{ mL } 5\%$ PEG20 000 和 15 mL 正丁醇配成溶液 A; 将 $10 \text{ mmol } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 30 mL 去离子水中配成溶液 B 和 C。于室温并在磁力搅拌下, 分别将溶液 B 和 C 缓慢滴入溶液 A 中, 滴加完后, 将混合液移入体积为 100 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜内, 填装度为 75% , 密封后将其加热至 160°C 保温 10 h , 自然冷却。分别将其中紫红色和粉红色沉淀离心分离, 然后依次用去离子水和无水乙醇各洗涤沉淀 3 次, 于 80°C 干燥 6 h 得 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和 CoC_2O_4 前驱体, 将前驱体分别于 450°C 和 400°C 煅烧 3 h , 得到 Co_3O_4 产物。

1.2 样品的表征

采用美国 Mettler TGA/SDTA 851° 同步热分析仪对前驱体进行热重和导数热重分析, 测试时使用空气气氛, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度分析范围为室温至 800°C ; 用美国 Nicolet 仪器公司的 Avatar 360 红外光谱仪测试前驱体和产物的红外光谱; 用日本理学的 Rigaku D/max 2500 型 18 kW 转靶 X 射线衍射仪(Cu K_α 射线, $\lambda=0.154\,056 \text{ nm}$, 管电压为 40 kV , 管电流为 250 mA , 步宽为 0.02° , 衍射角(2θ)范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$)分析前驱体在 $25\sim 500^\circ\text{C}$ 时的物相组成; 用日本 JEOL 的 JEM-1230 型透射电子显微镜对前驱体和产物的形貌和粒径大小进行分析。

1.3 电池组装与测试

将合成的 Co_3O_4 粉末作为负极材料, 以乙炔黑为导电剂, 聚四氟乙烯(PTFE)乳液为粘结剂, 按质量比 $80:10:10$ 的比例混合均匀后, 调成膏状物均匀涂在约 $1 \text{ cm}\times 1 \text{ cm}$ 的不锈钢集流体上; 将涂好的集流体置于真空干燥箱在 80°C 下烘干; 用 DY-20 台式电动压片机(天津市科学仪器高新技术公司)以 20 MPa 压片制成负极片。电池组装在充满氩气保护的 MBRAUN 手套箱中进行, H_2O 和 O_2 体积分数均小于 10^{-6} 。以金属锂片作为对电极, 电解液为 $1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 $1:1:1$), 组装成模拟电池。在室温下, 用蓝电(LAND)系列 CT2001A 型号电池测试系统

测试样品的充放电性能,采用恒流充放电法,在电压为0.01~3.0 V之间进行充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的热重和导数热重曲线

图1所示为3种前驱体的热重(TG)和导数热重

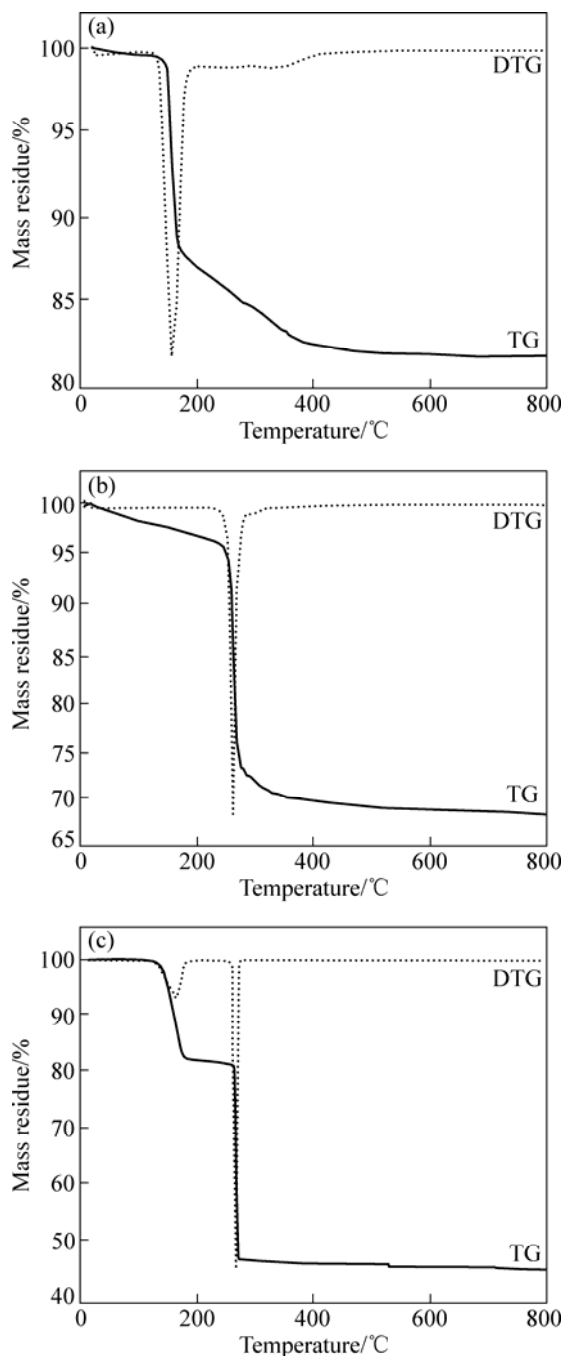
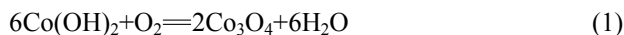


图1 不同前驱体的热重(TG)和导数热重(DTG)曲线

Fig.1 TG and DTG curves of different precursors: (a) $\text{Co}(\text{OH})_2$; (b) $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; (c) CoC_2O_4

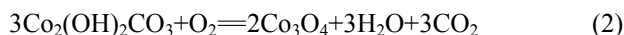
(DTG)曲线。由图1(a)中的TG曲线可见, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体的质量损失分为2个过程:第1个过程是前驱体失去吸附水,其质量损失率约为2%;第2个过程是 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的分解,其质量损失率约为12%。由图1(a)中的DTG曲线可见,前驱体在160左右出现第1个吸热峰,对应于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的去羟基化作用和 Co_3O_4 相的转变。而温度为450~800时其质量基本不变,表明热分解形成的 Co_3O_4 在该温度区具有很好的热稳定性。

$\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体的分解过程可用如下反应式表示:



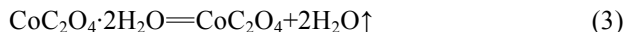
由图1(b)中的TG曲线可见, $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体的质量损失分为2个过程:第1个过程是前驱体失去吸附水,其质量损失率约为4%;第2个过程是 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的分解,其质量损失率约为28%。由图1(b)中的DTG曲线可见,前驱体在275左右出现1个峰,对应于 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的分解,生成 Co_3O_4 。而温度为400~800时其质量基本不变,表明热分解形成的 Co_3O_4 在该温度区具有很好的热稳定性。

$\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体的分解过程可用如下反应式表示:



由图1(c)中的TG曲线可见, CoC_2O_4 前驱体的质量损失分为2个过程:第1个过程是 CoC_2O_4 前驱体失去2个结晶水,成为 CoC_2O_4 ,其质量损失率约为18%;第2个过程是 CoC_2O_4 分解为 Co_3O_4 ,其质量损失率约为38%。由图1(c)中的DTG曲线可见,前驱体分解过程中存在1个较宽的吸热峰和1个强烈的放热峰,分别位于180和272左右。而在350~800之间,其质量基本没变化,这表明热分解形成的 Co_3O_4 在该温度区具有很好的热稳定性。

CoC_2O_4 前驱体的分解过程可用如下反应式表示:



2.2 红外光谱分析

图2(a)所示为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体和前驱体于160水热处理10 h得到的 Co_3O_4 产物的红外光谱图。由前驱体的红外光谱图可见,3409.88 cm^{-1} 宽大吸收峰归属于羟基伸缩振动模式;在1560.45和1382.79 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 CH_3COO^- 的反对称和对称伸

伸缩振动模式; 在 593.85 和 517.52 cm^{-1} 出现的吸收峰与 Co—O 振动有关。由 Co(OH)_2 前驱体经水热处理所得 Co_3O_4 的红外光谱图可见, 662.73 和 570.64 cm^{-1} 处出现 Co_3O_4 中 Co—O 键的伸缩振动吸收峰, 表明 Co(OH)_2 前驱体经水热处理后的产物为 Co_3O_4 。

图 2(b)所示为 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体和前驱体于 450°C 煅烧 3 h 得到的 Co_3O_4 产物的红外光谱图。可见, 前驱体中的 O—H 键伸缩振动吸收峰位于 $3\ 500.81$ 和 $3\ 380.02\text{ cm}^{-1}$ 处, CO_3^{2-} 的特征吸收峰位于 $1\ 548.20$, $1\ 348.26$ 和 836.15 cm^{-1} 处, 没有出现 Co_3O_4 中 Co—O 键的吸收峰, 表明水热处理后的前驱物为碱式碳酸钴。 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱物于 450°C 煅烧 3 h 的产物在 660.81 和 562.47 cm^{-1} 处出现 Co_3O_4 中 Co—O 键的伸缩振动吸收峰, 表明此时产物为 Co_3O_4 。

图 2(c)所示为 CoC_2O_4 前驱体和前驱体于 400°C 煅烧 3 h 得到的 Co_3O_4 产物的红外光谱图。可见, 前驱体中结晶水的 O—H 键伸缩振动吸收峰在 $3\ 371.54\text{ cm}^{-1}$, 结晶水的 H—O—H 弯曲振动峰 $1\ 628.14\text{ cm}^{-1}$, $1\ 360.17$ 和 $1\ 316.86\text{ cm}^{-1}$ 处是 C—O 键的伸缩振动吸收峰, C—C 键骨架振动在 825.42 cm^{-1} , 没有出现 Co_3O_4 中 Co—O 键的吸收峰; CoC_2O_4 前驱体在 400°C 煅烧 3 h 的产物中在 662.20 和 565.98 cm^{-1} 处出现了 Co_3O_4 中 Co—O 键的强吸收峰, 表明此时形成了

Co_3O_4 , 但在 $3\ 448.42\text{ cm}^{-1}$ 处还有吸附水中 O—H 键伸缩振动的弱吸收峰, 在 $1\ 654.96\text{ cm}^{-1}$ 处是吸附水的 H—O—H 弯曲振动的弱吸收峰。

2.3 X 射线衍射分析

图 3(a)所示为 Co(OH)_2 前驱体在 $25\sim 500^\circ\text{C}$ 时的 XRD 谱。由图 3(a)可见, 前驱体在 $25\sim 140^\circ\text{C}$ 时的衍射峰为 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 的特征峰(JCPDS 74-1057)^[10]。这是因为当过量的 KOH 溶液滴加到钴盐溶液里, 会有蓝色 Co(OH)_2 凝胶形成。当双氧水加入之后, 一部分 Co^{2+} 被氧化成 Co^{3+} , 为平衡正电荷, 溶液中的阴离子嵌入到凝胶内层空间, 形成了水滑石结构氢氧化钴^[15]。而前驱体在 $160\sim 500^\circ\text{C}$ 时的产物, 其 X 射线衍射结果与立方相 Co_3O_4 (JCPDS 42-1467)的结果一致, 无其他杂质峰出现, 且随着温度升高, 产物的各衍射峰变尖锐, 说明 Co_3O_4 晶粒逐渐长大, 它的晶体结构更为完整。当温度为 $140\sim 160^\circ\text{C}$ 时, $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 转变成 Co_3O_4 , 此相变温度与热重分析结果基本一致。

图 3(b)所示为 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体在 $25\sim 500^\circ\text{C}$ 时的 XRD 谱。由图 3(b)可见, 前驱体在 $25\sim 250^\circ\text{C}$ 时的 X 射线衍射峰与 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的特征峰一致, 表明采用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂并经水热处理后, 所得前驱体为 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。前驱体在 $270\sim 500^\circ\text{C}$ 时的产物为

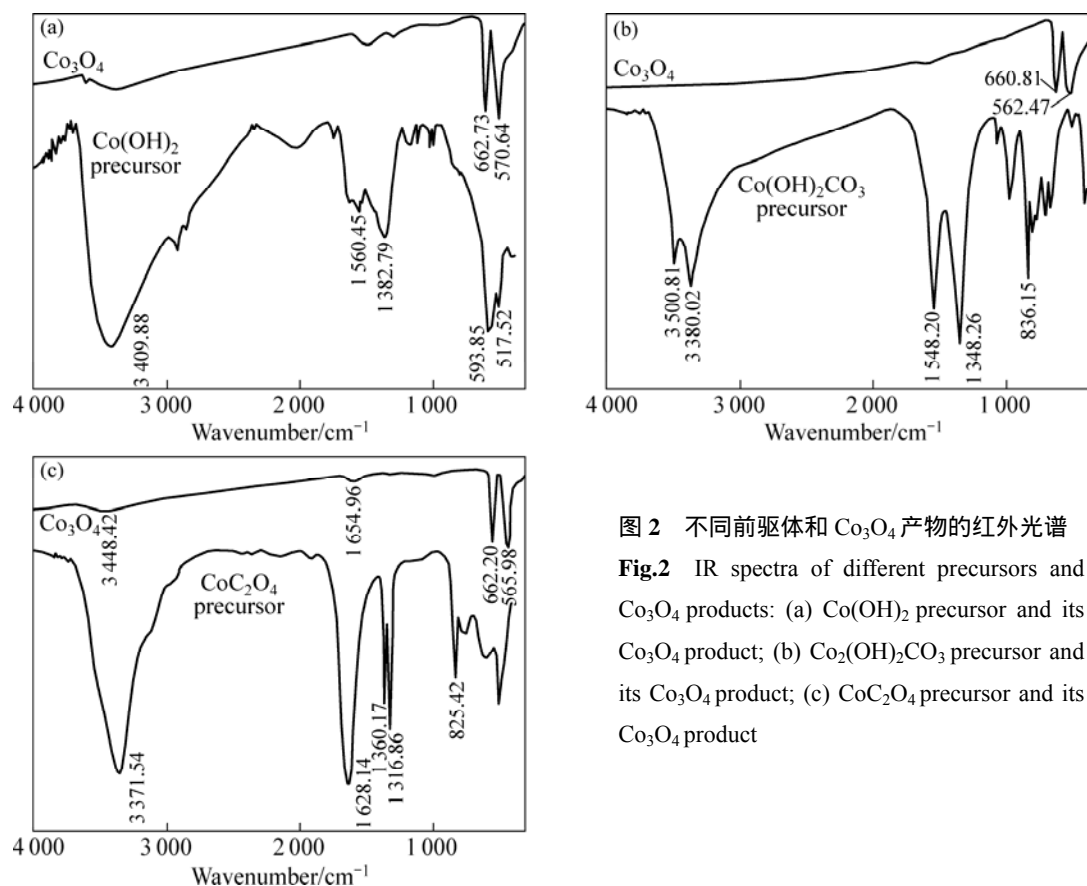


图 2 不同前驱体和 Co_3O_4 产物的红外光谱

Fig.2 IR spectra of different precursors and Co_3O_4 products: (a) Co(OH)_2 precursor and its Co_3O_4 product; (b) $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ precursor and its Co_3O_4 product; (c) CoC_2O_4 precursor and its Co_3O_4 product

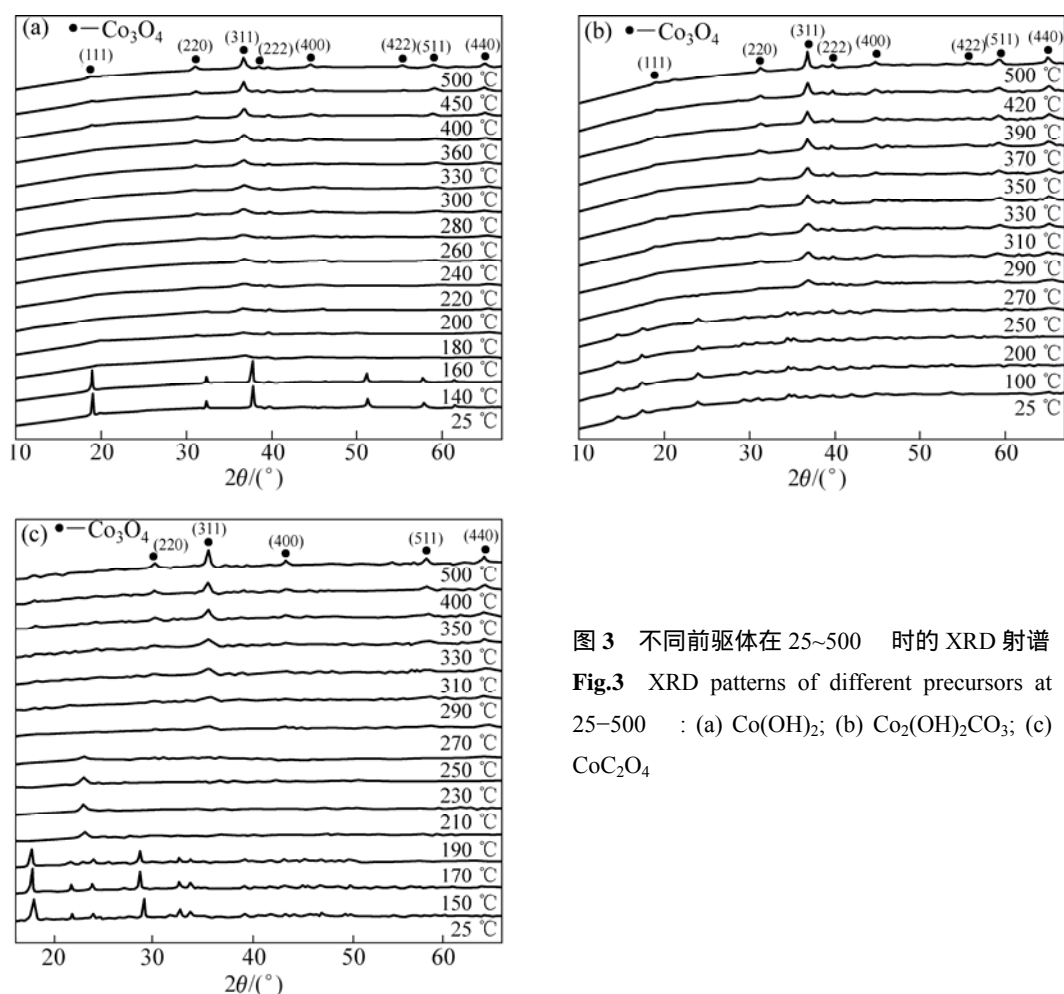


图3 不同前驱体在 25~500 °C 时的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of different precursors at 25–500 °C: (a) $\text{Co}(\text{OH})_2$; (b) $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; (c) CoC_2O_4

立方相 Co_3O_4 ，不含任何杂质峰。当温度为 250~270 °C 时， $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 转变成立方相 Co_3O_4 ，此相变温度与热重分析结果基本一致，图 3(c)所示为 CoC_2O_4 前驱体在 25~500 °C 时的 XRD 谱。由图 3(c)可见，前驱体在 25~170 °C 时的 X 射线衍射峰与 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰(JCPDS 25-0251)一致，这与文献[16]报道一致；当温度为 170~190 °C 时， $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱去结晶水，因此，在 190~250 °C 时的产物为 CoC_2O_4 ；当温度为 250~270 °C 时， CoC_2O_4 转变成立方相 Co_3O_4 ，此相变温度与热重分析结果基本一致，故在 270~500 °C 时的产物为 Co_3O_4 ，此时不含任何杂质峰，且随着温度升高，产物的各衍射峰变尖锐。

2.4 透射电镜分析

图 4(a)和(b)所示分别为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体和水热氧化产物 Co_3O_4 的透射电镜(TEM)照片。由图 4(a)和(b)可见，经水热处理后得到 Co_3O_4 产物的形貌为立方体状，平均尺寸约为 15 nm，纳米立方体颗粒结晶完美且粒径分布窄。

图 4(c)和(d)所示分别为 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体和煅烧产物 Co_3O_4 的 TEM 照片。由图 4(c)和(d)可见，经水热处理后得到长约为 2 μm ，宽约为 1 μm 的片状 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体；前驱体于 450 °C 煅烧 3 h 得到直径约为 40 nm，长约为 100 nm 的球链状 Co_3O_4 。

图 4(e)和(f)所示分别为 CoC_2O_4 前驱体和煅烧产物 Co_3O_4 的 TEM 照片。由图 4(e)和(f)可见，经水热处理后得到板状 CoC_2O_4 前驱体，前驱体于 400 °C 煅烧 3 h 得到直径约为 0.1 μm ，长度可达 1 μm 的纯物相棒状 Co_3O_4 。LI 等^[14]报道草酸钴前驱体中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 起模板作用，故在 400 °C 煅烧时得到的 Co_3O_4 呈棒状。

2.5 Co_3O_4 形貌对其电化学性能的影响

图 5 所示为 3 种不同形貌 Co_3O_4 样品前 10 次的循环充放电曲线图。由图 5(a)可见，单分散性纳米立方体状 Co_3O_4 有较好的电化学性能。在前 4 次充放电过程中，其比容量衰减较快，充电比容量由首次的 939 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 降为 555 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ，而随后的循环性能趋向稳定，10 次循环后，稳定比容量保持 406 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。这可

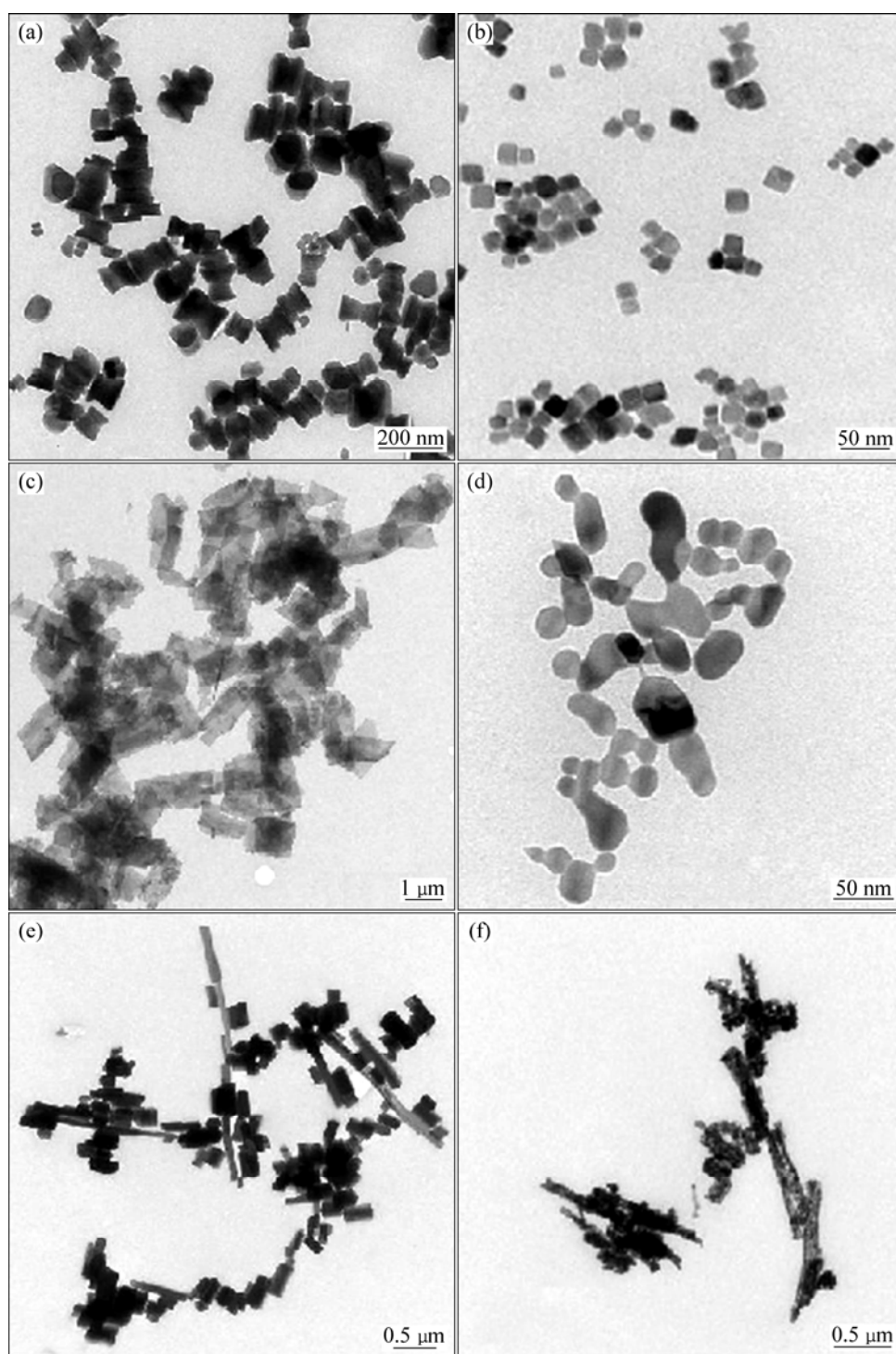


图 4 不同形貌的前驱体和 Co_3O_4 产物的 TEM 像

Fig.4 TEM images of precursors and Co_3O_4 with different morphologies: (a) $\text{Co}(\text{OH})_2$ precursor; (b) Cubic Co_3O_4 ; (c) $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ precursor; (d) Catenuliform-like Co_3O_4 ; (e) CoC_2O_4 precursor; (f) Rod-like Co_3O_4

能是因为：一方面，前 4 次循环充放电时伴随着 SEI 界面膜形成，消耗的大量锂源导致不可逆容量损失，随后该钝化膜趋于稳定，从而又有利于提高循环稳定性；另一方面，当采用单分散性纳米 Co_3O_4 作电极材料时，在充放电过程中，随着锂离子脱出和嵌入产

生了纳米级 Co 、 Li_2O 和 Co_3O_4 晶体，体积膨胀小，活性物质不易脱落，锂离子能顺利嵌入和脱出 Co_3O_4 结构内部，从而保持较高的可逆比容量。

由图 5 可见，采用水热氧化法制备的纳米立方体状 Co_3O_4 的电化学性能更好(见图 5(a))，说明其物质颗

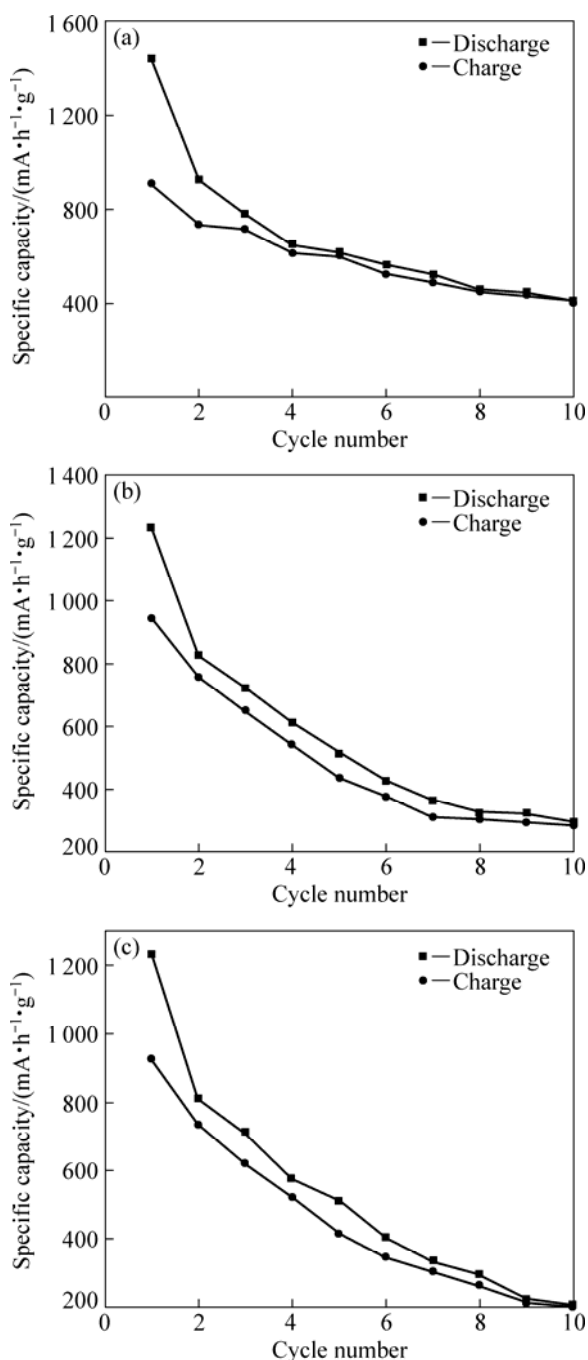


图5 不同形貌 Co_3O_4 的循环性能曲线

Fig.5 Cycle performance curves of Co_3O_4 with different morphologies: (a) Cubic Co_3O_4 prepared from $\text{Co}(\text{OH})_2$ precursor; (b) Catenuliform-like Co_3O_4 prepared from $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ precursor; (c) Rod-like Co_3O_4 prepared from CoC_2O_4 precursor

粒的大小对其电化学性能影响很大, 物质颗粒越小, 其电化学性能越好。其原因可能是由于纳米结构的材料在充放电过程中结构破坏较小, 活性物质不易脱落, 锂离子顺利嵌入和脱出 Co_3O_4 结构内部。

Co_3O_4 的电化学性能与颗粒大小、单分散性和形貌有关。纳米 Co_3O_4 电化学性能优于微米级样品的电化学性能, 形貌规则且单分散性好的产品性能较好, 而纳米立方体状 Co_3O_4 的电化学性能优于其他形貌 Co_3O_4 的电化学性能。

3 结论

1) 以 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为钴源, 聚乙二醇 20 000 为表面活性剂, 在水-正丁醇溶剂体系中, 分别以氢氧化钾、碳酸铵和草酸为沉淀剂, 采用沉淀法制备了氢氧化钴、碱式碳酸钴和草酸钴前驱体。氢氧化钴前驱体通过水热氧化法, 可制得形貌可控、形状大小均匀的纯物相平均晶粒度约为 15 nm 的立方体状 Co_3O_4 ; 碱式碳酸钴和草酸钴前驱体采用水热-热分解法, 分别于 450 和 400 煅烧 3 h 可制得直径约为 40 nm, 长约为 100 nm 的球链状 Co_3O_4 和直径约为 0.1 μm , 长度可达 1 μm 的棒状 Co_3O_4 。因此, 产物 Co_3O_4 的形貌与其前驱体有关。

2) 以制备的不同形貌的 Co_3O_4 为锂离子电池负极材料进行电化学性能测试, 可知物质的电化学性能不仅与物质颗粒大小及粒径分布有关, 还与物质形貌有关。纳米级 Co_3O_4 的电化学性能优于微米级 Co_3O_4 的电化学性能; 立方体状 Co_3O_4 的电化学性能优于其他形貌 Co_3O_4 的电化学性能, 其循环 10 次后的比容量为 406 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。

REFERENCES

- [1] WANG G X, CHEN Y, KONSTANTINOV K, LINDSAY M, LIU H K, DOU S X. Investigation of cobalt oxides as anode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2002, 109: 142-147.
- [2] LIU Han-chang, YEN Shiow-kang. Characterization of electrolytic Co_3O_4 thin films as anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 166: 478-484.
- [3] LU Yan, WANG Yong, ZOU Yu-qin, JIAO Zheng, ZHAO Bing, HE Ya-qin, WU Ming-hong. Macroporous Co_3O_4 platelets with excellent rate capability as anodes for lithium ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(1): 101-105.
- [4] ARDIZZONE S, SPINOLO G, TRASATTI S. The point of zero charge of Co_3O_4 prepared by thermal decomposition of basic cobalt carbonate[J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(16): 2683-2686.
- [5] SALAVATI-NIASARI M, MIR N, DAVAR F. Synthesis and characterization of Co_3O_4 nanorods by thermal decomposition of

- cobalt oxalate[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70: 847–852.
- [6] CAO Jin-zhang, ZHAO Yan-chun, YANG Wu, TIAN Jian-niao, GUAN Fei, MA Yong-jun. Sol-gel preparation and characterization of Co_3O_4 nanocrystals[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2003, 10(1): 54–57.
- [7] TRIPATHY S K, CHRISTY M, NAM-HEE PARK, SUH E K, ANAND S, YU Y T. Hydrothermal synthesis of single-crystalline nanocubes of Co_3O_4 [J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 1006–1009.
- [8] LIU Yan, MI Chang-huan, SU Ling-hao, ZHANG Xiao-gang. Hydrothermal synthesis of Co_3O_4 microspheres as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 2507–2513.
- [9] NETHRAVATHI C, SEN S, RAVISHANKAR N, RAJAMATHI M, PIETZONKA C, HARBRECHT B. Ferrimagnetic nanogranular Co_3O_4 through solvothermal decomposition of colloiddally dispersed monolayers of α -cobalt hydroxide[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(23): 11468–11472.
- [10] SUN Ling-na, LI Hui-feng, REN Ling, HU Chang-wen. Synthesis of Co_3O_4 nanostructures using a solvothermal approach[J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11: 108–112.
- [11] BAHLOWANE N, RIVERA E F, KOHSE-HÖINGHAUS K, BRECHLING A, KLEINEBERG U. Characterization and tests of planar Co_3O_4 model catalysts prepared by chemical vapor deposition[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 53: 245–255.
- [12] JIANG Yang, WU Yue, XIE Bo, QIAN Yi-tai. Moderate temperature synthesis of nanocrystalline Co_3O_4 via gel hydrothermal oxidation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 74: 234–237.
- [13] 张卫民, 孙思修, 俞海云, 宋新宇. 水热-固相热解法制备不同形貌的四氧化三钴纳米微粉[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(12): 2151–2154.
- ZHANG Wei-min, SUN Si-xiu, YU Hai-yun, SONG Xin-yu. Synthesis of Co_3O_4 nanopowder with different morphologies by hydrothermal treatment followed by decomposition[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(12): 2151–2154.
- [14] LI W Y, XU L N, CHEN J. Co_3O_4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15: 851–857.
- [15] XU Z P, ZENG H C. A new approach for design and synthesis of Co and Co hydroxide materials[J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, 2(2/3): 187–196.
- [16] THOTA S, KUMAR A, KUMAR J. Optical, electrical and magnetic properties of Co_3O_4 nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol-gel derived oxalates[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2009, 164: 30–37.

(编辑 龙怀中)