

溶液雾化氧化法制备超细 Co_3O_4 粒子及其性能表征

郭学益, 郭秋松, 冯庆明, 田庆华

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要:以氯化钴水溶液为原料采用雾化氧化法制备纯度较高的超细 Co_3O_4 粒子。采用热重-差热分析(TGA-DTA)对 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在空气中的热行为进行研究。由 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成原料溶液, 以压缩空气为载气, 采用内混合气流式喷嘴雾化溶液, 并直接在竖立管式高温电阻炉内进行氧化反应, 制备的产物通过 X 线衍射分析(XRD)、傅里叶红外光谱分析(FT-IR)和扫描电镜(SEM)等进行表征, 同时对产物采用电位滴定法定量测定余氯含量, 研究雾化氧化反应温度对产物的影响。实验结果表明: 通过控制一定反应条件, 氯化钴溶液采用直接雾化氧化法可以制备纯度较高的 Co_3O_4 粉体粒子; 在雾化氧化过程中, 反应温度对所得产物纯度、形貌与结晶度产生重要影响。

关键词: 雾化氧化法; Co_3O_4 粒子; 性能表征

中图分类号: O614.81⁺2; TF123.7⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)01-0060-07

Preparation and characterization of ultrafine Co_3O_4 particles by solution spray-oxidation method

GUO Xue-yi, GUO Qiu-song, FENG Qing-ming, TIAN Qing-hua

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The ultrafine Co_3O_4 particles were synthesized using cobalt chloride solution as reactant by solution spray-oxidation method. The thermal behavior of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in air atmosphere was studied by TGA-DTA analysis. The feed solution prepared by $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was sprayed using inner mixed air-nozzle and oxidized in the pipe high-temperature resistance furnace with compressed air as the carrier gas. The as-prepared products were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM), and the remaining chlorine content of the as-product was determined by potential titration. The reaction temperature of spray-oxidation process was investigated. The results show that by controlling the appropriate conditions, pure Co_3O_4 particles are prepared using cobalt chloride solution by spray-oxidation, and the reaction temperature has an important impact on Co_3O_4 particles purity, micro-structure morphology and crystallization during the process of spray-oxidation.

Key words: spray-oxidation; Co_3O_4 particles; characterization

四氧化三钴(Co_3O_4)是一种重要的过渡金属氧化物, 属立方晶系, 与磁性氧化铁 Fe_3O_4 异质同晶, 具有正常的尖晶石结构, 其中 Co^{3+} 占据八面体配位, Co^{2+} 占据四面体配位, 晶格常数 $a=8.11 \times 10^{-10}$ m, 具有较

高的晶体场稳定化能^[1-3]。 Co_3O_4 具有独特的电学、催化、电磁等物理化学性能, 广泛应用于超硬材料^[4]、搪瓷陶瓷颜料^[5]、压敏气敏传感器^[6-7]、催化剂^[8]、超级电容器^[9-10]、平板显示器^[11]、磁性材料^[12]和锂离子

收稿日期: 2009-02-14; 修回日期: 2009-06-16

基金项目: 湖南省科技厅科技计划重点项目(2009GK2010); 湖南有色集团—中南大学有色研究院基金资助项目(Y2008-01-003)

通信作者: 郭秋松(1973-), 男, 江西都昌人, 博士研究生, 高级工程师, 从事有色金属冶金、有色金属资源循环利用和先进功能粉体材料开发研究; 电话: 0731-88877863; E-mail: guoqiulong@163.com

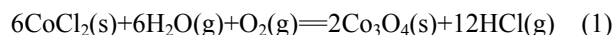
子电池正极材料^[13]等领域。从 2003 年开始,锂离子电池就成为我国 Co_3O_4 的第一大消费产品。目前,用作锂离子电池正极材料 90% 以上是 LiCoO_2 ^[14]。 Co_3O_4 作为锂离子电池正极材料钴酸锂的基础原料,是科研人员的重要研究对象,有关研究表明, Co_3O_4 粉体颗粒形貌、粒径、微观结构对其物理化学性能和电性能有重大影响^[2],而 Co_3O_4 粉体的制备方法及其制备过程中的各项条件控制则是决定其微结构最重要的因素^[15],制备品质优良的 Co_3O_4 超细粉体有着重要的应用价值^[16]。制备 Co_3O_4 的常用方法有前驱体热分解法^[17-18]、聚合物煅烧法^[19]、气相沉淀法^[20]、微乳液法^[21]、溶胶-凝胶法^[22]、机械球磨法^[23]和水热合成法^[24]等。Ke 等^[25]采用熔盐法制备 Co_3O_4 粉末,该法采用将氯化钴水溶液与邻二氮杂菲水溶液混合,超声后形成二价钴配合物,然后将 NaBH_4 溶液倒入,二价钴离子被还原成钴纳米颗粒,再与氯化钠氯化钾混合,于 700 °C 熔盐煅烧,最终制得棒状 Co_3O_4 粉末;Zhao 等^[26]用有机物改性煅烧制备 Co_3O_4 粉末,将氯化钴添加到甲基苯乙醇中制备前驱体,再在不同温度下煅烧前驱体,制备出亚微米 Co_3O_4 粉末;Ni 等^[27]用 CoCl_2 溶液在室温下氧化-还原工艺制备了 Co_3O_4 粒子。上述以氯化钴为钴源的 Co_3O_4 粉末粒子制备方法存在工艺复杂、反应速度慢、成本较高、特殊原材料供应困难等缺陷。以氯化钴为钴源采用溶液雾化氧化法制备 Co_3O_4 超细粉体粒子,可实现从原料到产品的一步制备。其制备工艺简单、反应进程可控,应用此方法可以使 Co_3O_4 粉体制备流程实现连续化,可省去液相法制粉过程中后续过滤、洗涤、干燥、粉碎和煅烧等步骤。在此,本文作者以氯化钴水溶液为前驱体采用雾化氧化法制备纯净的超细 Co_3O_4 粒子,并采用多种测试方法对所得样品进行分析与表征。

1 溶液雾化氧化法制备 Co_3O_4 反应机理

溶液雾化氧化反应是:将单一或复合金属盐水溶液或有机溶液,浓缩或稀释后,调整至一定温度,经喷嘴雾化成微米级雾滴形成气溶胶,再在高温下快速干燥成超细粉体同时进行氧化反应。由于反应时气、液、固三相共存,是属于相界面较大的流态化反应,所以,反应过程传热传质快,反应效率高。

本研究采用六水氯化钴晶体为原料,配制氯化钴水溶液,再经内混合气流式压力喷嘴雾化成雾滴,在

高温竖立管式电阻炉内溶剂蒸发的同时,溶质溶解并与载气中的氧气进行氧化反应。反应进行时,钴源中的 $\text{Cl}-\text{Co}$ 价键断裂所需的反应初始活化能 E 由外能提供,此后载气中的氧将部分 $\text{Co}(\text{II})$ 氧化成 $\text{Co}(\text{III})$,溶剂水以气态存在于反应腔,参加化学反应。过程中的正向反应方程式为:



在标准状态下,反应(1)的吉布斯自由能 $\Delta G > 0$,反应不能自发进行。当反应温度高于 597 °C 时,反应过程 $\Delta G < 0$,可以生成 Co_3O_4 粉体。增大氧分压与水蒸气分压,减小系统总压,及时抽出氯化氢气体有利于反应进行。

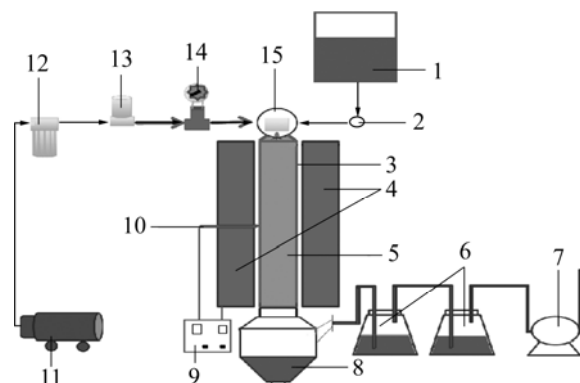
2 实验

2.1 溶液配制

实验原料为 AR 级六水氯化钴(湖南汇虹试剂有限公司生产),采用去离子水(自制)配制成一定浓度的溶液,加分析纯浓盐酸(湖南省株洲市化学工业研究所生产)调节溶液 pH 值至 1.30~1.40,于恒温水浴箱内加热溶液至 75 °C 备用。

2.2 反应装置

溶液雾化氧化反应装置如图 1 所示。氯化钴水溶液经计量后,加入喷雾嘴进液孔,液体的流速由液位高和喷嘴的载气压力共同确定与调节。压缩的载气经过滤后进入喷雾嘴的进气孔,载气压由精密调压阀控制



1—原料溶液;2—流量计;3—反应管;4—管式电阻炉;
5—反应腔;6—吸收瓶;7—真空泵;8—粉体收集器;
9—温度控制器;10—热电偶;11—空压机;12—气体过滤器;
13—调压阀;14—压力表;15—雾化喷嘴

图 1 溶液雾化氧化实验装置连接图

Fig.1 Experimental apparatus of spray-oxidation

制。溶液与压缩气体在喷嘴内充分混合,并被雾化均匀微细液滴喷入专用反应器中连续雾化氧化。非标准管式电阻炉自行设计,程序控温。专用反应器安装在管式电阻炉内。反应所制备粉体产物经连接在专用反应器下方的高效气固分离器实现收集。气体经吸收瓶吸收洗涤后变成废气排空。尾气由装置尾端的双级旋片式真空泵连续抽出。

2.3 实验过程

以分析纯 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体为钴源,制备 pH 值为 1.30~1.40、浓度为 2.0 mol/L 的溶液,在恒温水箱加热至 75 备用。将溶液加入原料槽,控制液面高度,使液体压力与流速稳定。采用空压机供给的压缩空气为载气,载气压力由精密调压阀控制为 250 kPa。液体压力与载气压力恒定不变。对溶液雾化氧化制备 Co_3O_4 粉末进行实验研究,考察不同反应温度对所得产物结构形貌及纯度的影响。为判断反应条件对产物的影响,对各次实验所得样品不经后续处理直接取样进行表征与测试。

2.4 分析与表征

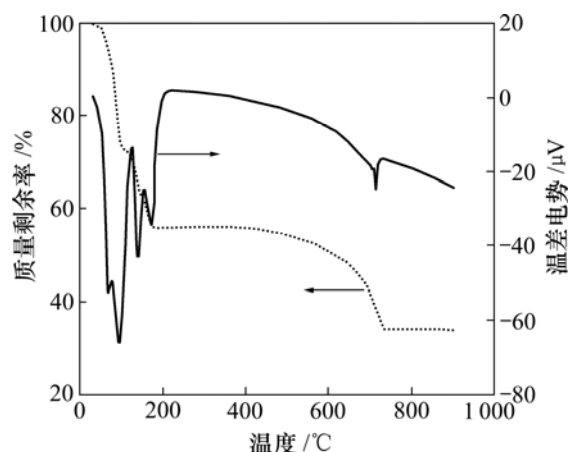
红外光谱采用美国 Nicolet 公司(Nexus 670 型)傅里叶红外光谱仪测定,扫描背景为溴化钾,扫描范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。SEM 采用日本电子公司产(JSM-6360LV)型扫描电镜进行分析。TGA-DTA 采用 SDT-Q600 v8.0 Build95 型热分析仪进行测试。升温速率 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,测试最高温度 $900\ ^\circ\text{C}$,实验时使用空气气氛,气体流量 $100\ \text{mL}/\text{s}$ 。采用日本理学 3014Z 型 X 线衍射分析仪(XRD)测定物相结构组成,XRD 分析在 Rigaku 衍射仪上进行(Cu 靶 K_α 射线,波长 $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$,管电压为 40 kV,管电流为 300 mA,石墨单色器,扫描范围为 $10^\circ\sim 85^\circ$,扫描速度为 $4\ (^\circ)/\text{min}$)。采用电位滴定法测定样品中的残余氯含量。

3 结果与讨论

3.1 原料的热特性

图 2 所示为 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 TGA-DTA 分析曲线。从图 2 可以看出:DSC 曲线上共有 5 个吸热峰。第 1 个吸热峰在 $68.23\ ^\circ\text{C}$ 处,在相应温度下 TGA 曲线上失重明显,表示已经开始失去结晶水;在 $97.97, 140.56$ 和 $174.02\ ^\circ\text{C}$ 有 3 个吸热峰,对应质量剩余率为 72.29%, 63.68%和 56.06%,即 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别对应

失去了 4 个、5 个、6 个结晶水。从 $390\ ^\circ\text{C}$ 开始,又出现明显失重现象,对应 DSC 曲线也在缓慢下移,说明氯化钴开始与空气中的氧发生缓慢化学反应;反应开始温度为 $390\ ^\circ\text{C}$,比理论计算温度 $597\ ^\circ\text{C}$ 低,原因可能是空气中的水蒸气参与反应的同时,还起到了反应催化作用。到 $714.29\ ^\circ\text{C}$ 时,DSC 曲线有 1 个吸热峰突变,而且 TGA 曲线不再变化,说明氯化钴的氧化反应已结束。



空气气氛,升温速率 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$

图 2 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 TGA-DTA 分析曲线

Fig.2 TGA and DTA curves of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in air at temperature rate of $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$

3.2 基础实验及结果分析

基于对原料 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热特性分析,对照溶液雾化氧化反应机理,可以确定雾化氧化反应温度是影响产物生成及产物形貌和微观结构的控制因素之一。以氯化钴溶液浓度为 2.0 mol/L、载气压力为 250 kPa、雾化氧化反应温度为 $650\ ^\circ\text{C}$ 为实验条件,进行制备 Co_3O_4 粉末粒子的基础实验。图 3 所示为基础实验所得样品的 XRD 图谱。

采用 X 线衍射仪自带软件对图 3 进行物相标定及半定量分析。可见:立方相 Co_3O_4 特征衍射峰明显且相对尖锐,证实产物粉体大部分为四氧化三钴,说明氯化钴水溶液在 $650\ ^\circ\text{C}$ 的雾化氧化条件下可以制备 Co_3O_4 粉体。但是,图谱中也存在微弱的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CoO 特征峰,说明氯化钴的转化不完全,可以推断雾化氧化反应温度不够。对所得粉体产物进行电位滴定测试残余氯含量,氯含量为 6.93%,进一步验证了在此实验条件下,有部分氯化钴没有被离解和氧化转变成 Co_3O_4 粉体。

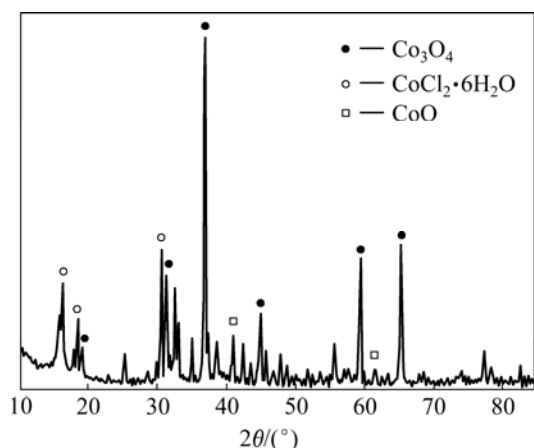


图 3 雾化氧化基础实验制备的 Co_3O_4 粒子 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Co_3O_4 particles prepared by spray-oxidation in base experiment

3.3 不同反应温度条件下所得产物的 XRD 图谱分析及残余氯含量分析

固定氯化钴溶液浓度为 2.0 mol/L 和载气压力为 250 kPa 的试验条件, 当雾化氧化反应温度分别为 750, 850 和 950 时, 进行单一条件对比实验。图 4 所示为所得样品的 XRD 图谱。

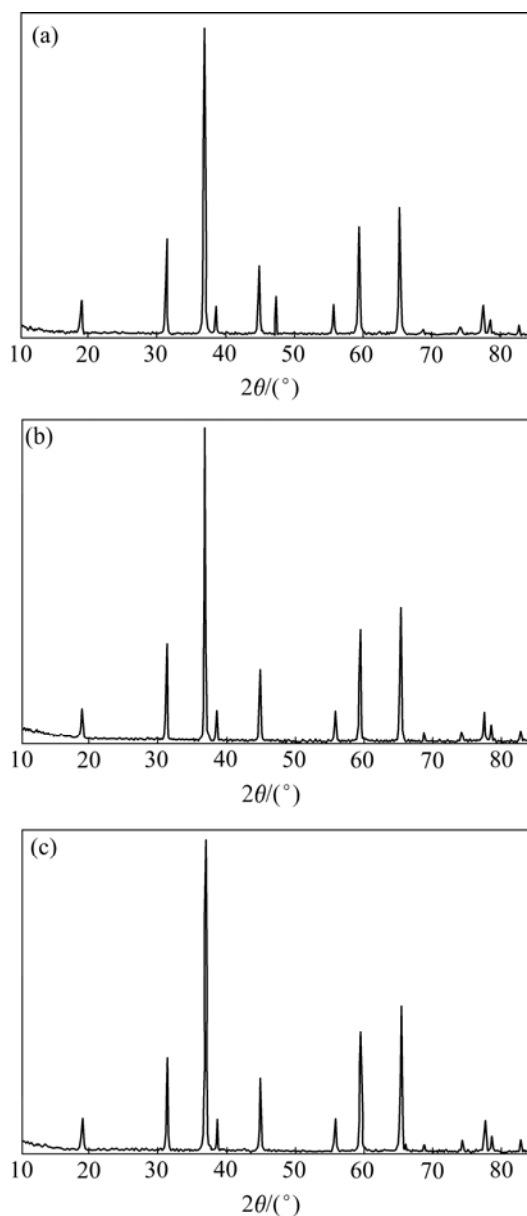
分析图 4 中 XRD 谱图, 对照 JCPDS(43-1003) 标准图卡可知, 各温度下的产物 Co_3O_4 粉体均归属于 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群的正尖晶石结构, 并且没有其他杂质相显现, 表明产物是纯净的立方晶系 Co_3O_4 。图谱中各衍射峰异常尖锐, 说明雾化氧化法制备的粉体结晶性好, 晶体结构比较完整。从图 4 可知: 随着反应温度升高, 各衍射峰强度有增加趋势, 说明反应温度对产物微观结构产生重要影响; 当反应温度为 950 时, 相应峰强有所下降, 说明高于此温度 Co_3O_4 粒子有转晶趋势, 与文献[28]中提到的“大于 950 时会转化成 CoO ”一致。

采用 Scherrer 公式计算 Co_3O_4 粉体晶粒粒径^[29]:

$$D_c = \frac{k^* \lambda}{\theta_{1/2}} \cos \theta \quad (2)$$

其中: λ 为 X 线波长; θ 为衍射角; D_c 为 Co_3O_4 粉体的晶粒粒径; 修正系数 k^* 为常数(计算值为 0.9); $\theta_{1/2}$ 为衍射峰半峰宽。经计算得出: 在 750, 850 和 950 时, 雾化氧化所制备 Co_3O_4 粉体的晶粒粒径分别为 24, 28 和 25 nm。

采用电位滴定法对 3 个样品测试残余氯含量, 在 750, 850 和 950 时, 雾化氧化所制备的 Co_3O_4 粉体粒子的氯元素含量分别为 0.72%, 0.41% 和 0.37%, 说



温度 / : (a) 750; (b) 850; (c) 950

图 4 不同温度下制备的 Co_3O_4 粉体 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of Co_3O_4 particles prepared by spray-oxidation at different temperatures

明上述条件所制备的 Co_3O_4 粉体纯度较高。

3.4 样品的红外光谱分析

为了验证在 750 时就可以制备纯净 Co_3O_4 粉体, 对样品进行傅里叶红外光谱分析。图 5 所示为反应温度为 750 时所制备产物的红外光谱。从图 5 可见: 有 2 个明显光谱强吸收峰, 分别位于 584.9 cm^{-1} 和 668.9 cm^{-1} 处, 应为 Co_3O_4 中的 $\text{Co}-\text{O}$ 键吸收峰^[28-30]。红外光谱没有出现明显 $\text{H}-\text{O}$ 键 $\text{C}=\text{C}$ 双键和其他官能团吸收杂峰, 说明产物是纯净的 Co_3O_4 纳米晶粒子^[31]。

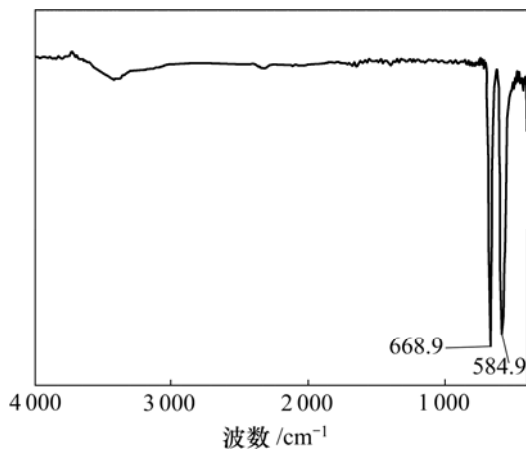


图 5 温度为 750 时产物的红外光谱图

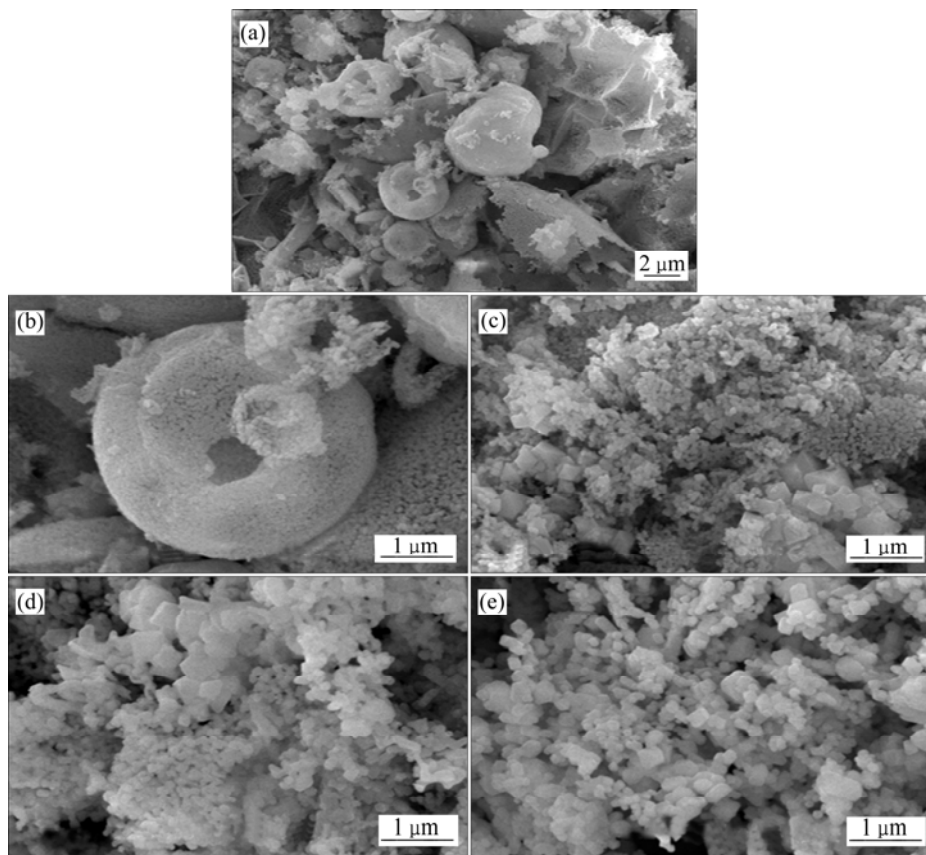
Fig.5 IR spectra of as-prepared products by spray-oxidation at 750

3.5 不同反应温度条件下所得产物的 SEM 分析

图 6 所示为不同温度下制备的 Co_3O_4 扫描电镜照片。由图 6 可知,在雾化氧化温度为 650 时,产物形貌为明显的破壳空心球状,此时,氯化钴转化率不

完全有以下原因:反应过程中空心球内部缺氧,溶液雾化过程没有足够的氧化条件;氯化氢分压高,有氯化氢吸附性逆反应;存在部分空心球粒子,空心球球壳阻断内部粒子离解氧化。当雾化氧化温度为 750 时,产物形貌没有出现明显空心球,但存在部分粒子粘连,有部分粒子呈规则几何外形;当雾化氧化温度为 850 时,产物形貌以多面体为主,粒子间粘连减少,可以认为此时的粒子分散性好,结晶度高,微观形貌固定;当雾化氧化温度为 950 时,产物分散性更好,粒子均一性好,但是,此时的超细粒子边角部分变得圆润,有球化趋势,可以认为此时的产物存在烧结熔融现象,在高于该温度时 Co_3O_4 粉体粒子会发生晶形转变与重组。

从图 6 可见:在不同温度下,制备所得的 Co_3O_4 粉体存在明显的差别,但从中可很清晰找出微观形貌跟随温度的变化规律,说明温度是影响产物粒子微观形貌结构的关键因素。温度越高,产物的纯度、结晶性与粒度均一性越好,但是,当雾化氧化法制备超细 Co_3O_4 粉体粒子反应温度超过 950 时,产物会发生相变。



(a) 650 ; (b) 图(a)的局部放大照片; (c) 750 ; (d) 850 ; (e) 950

图 6 不同反应温度下制备的 Co_3O_4 粉体粒子 SEM 照片

Fig.6 SEM images of Co_3O_4 particles prepared at different reaction temperatures

4 结论

(1) 以六水氯化钴为钴源配制原料溶液,采用溶液雾化氧化法,控制适当雾化氧化条件易制备纯度较高的超细 Co_3O_4 粉体。

(2) 溶液雾化氧化反应温度是影响产物纯度、微观结构和形貌的重要因素。当反应温度在 750 以上时就可以制备纯净的超细 Co_3O_4 粒子;在 850 时,所制备的产品结晶性较好,粒度均一性也较好;在 950 以上时,所制备的产物存在晶形调整与转变。

(3) 由氯化钴水溶液雾化氧化法制备超细 Co_3O_4 粒子方法简单,产物分散性好,结晶度高,品质好,制备过程条件容易控制。

参考文献:

- [1] Suraj K T, Maria C, Park N H, et al. Hydrothermal synthesis of single-crystalline nanocubes of Co_3O_4 [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(6/7): 1006-1009.
- [2] 黄可龙, 刘人生, 杨幼平, 等. 形貌可控的四氧化三钴溶剂热合成及反应机理[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(5): 655-658.
HUANG Ke-long, LIU Ren-sheng, YANG You-ping, et al. Shape-controlled synthesis and formation mechanism of Co_3O_4 by solvothermal method[J]. *Chinese Acta Phys-Chim Sin*, 2007, 23(5): 655-658.
- [3] 王新喜, 吕光烈, 曾跃武, 等. 湿法制备纳米晶 Co_3O_4 及其微观结构研究[J]. *化学学报*, 2003, 61(11): 1849-1853.
WANG Xin-xi, LÜ Guang-lie, ZENG Yue-wu, et al. Studies on the nanocrystalline Co_3O_4 by wet synthesis and its microstructure[J]. *Chinese Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(11): 1849-1853.
- [4] 饶岩岩, 张久兴, 王澈, 等. 钨/钴氧化物 SPS 直接碳化原位合成超细 WC-Co 硬质合金[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2006, 34(1): 18-21.
RAO Yan-yan, ZHANG Jiu-xing, WANG Che, et al. SPS in-situ synthesis of WC-Co hard metal by directly carbonization of tungsten/cobalt oxide[J]. *Chinese Rare Metals and Cemented Carbides*, 2006, 34(1): 18-21.
- [5] 徐勇. 蓝色料生产的技术与应用[J]. *玻璃与搪瓷*, 2006, 34(1): 19-20.
XU Yong. Production technique of blue colour glass bottle and its application[J]. *Chinese Glass and Enamel*, 2006, 34(1): 19-20.
- [6] 曹全喜, 周晓华, 蔡式东, 等. Co_3O_4 在压敏陶瓷中的作用和影响[J]. *压电与声光*, 1996, 18(4): 260-263.
CAO Quan-xi, ZHOU Xiao-hua, CAI Shi-dong, et al. Influence of Co_3O_4 on ZnO ceramic varistor[J]. *Chinese Piezoelectrics & Acoustooptics*, 1996, 18(4): 260-263.
- [7] Petitto S C, Marsh E M, Carson G A, et al. Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of $\text{CoO}(100)$, $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$ and $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ with oxygen and water[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 281(1/2): 49-58.
- [8] Hidero U, Youichi S, Kunio W. Preparation of Co_3O_4 thin films by a modified chemical-bath method[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 468(1/2): 4-7.
- [9] 陈金华, 孙峰, 樊桢, 等. 氧化钴多孔薄膜的电化学制备及其超电容性能[J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2007, 34(6): 44-48.
CHEN Jin-hua, SUN Feng, FAN Zhen, et al. Study on preparation and capacitive properties of $\text{CoO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ porous films fabricated by electrochemical method[J]. *Chinese Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2007, 34(6): 44-48.
- [10] Kandalkar S G, Gunjekar J L, Lokhande C D. Preparation of cobalt oxide thin films and its use in supercapacitor application[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(17): 5540-5544.
- [11] Kim D Y, Ju S H, Koo H Y, et al. Synthesis of nanosized Co_3O_4 particles by spary pyrolysis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 417(1/2): 254-258.
- [12] Ichiyanagi Y, Kimishima Y, Yamada S. Magnetic study on Co_3O_4 nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 272/276: e1245-e1246.
- [13] LIU Han-chang, Yen S K. Characterization of electrolytic Co_3O_4 thin films as anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166(2): 478-484.
- [14] 张宝, 张明, 李新海, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ 的合成及电化学性能[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2008, 39(1): 75-79.
ZHANG Bao, ZHANG Ming, LI Xin-hai, et al. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2008, 39(1): 75-79.
- [15] ZHANG Yuan-guang, LIU Yi, FU Sheng-quan, et al. Morphology-controlled synthesis of Co_3O_4 crystals by soft chemical method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 104(1): 166-171.
- [16] 廖春发, 梁勇, 陈辉煌. 由草酸钴热分解制备 Co_3O_4 及其物性表征[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(12): 2131-2136.
LIAO Chun-fa, LIANG Yong, CHEN Hui-huang. Preparation and characterization of Co_3O_4 by thermal decomposition from cobalt oxalate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(12): 2131-2136.

- [17] 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.
- [18] WANG Wei-wei, ZHU Ying-jie. Microwave-assisted synthesis of cobalt oxalate nanorods and their thermal conversion to Co_3O_4 rods[J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(11): 1929–1935.
- [19] JIU Jin-ting, GE Yue, LIN Xiao-ning, et al. Preparation of Co_3O_4 nanoparticles by a polymer combustion route[J]. *Materials Letters*, 2002, 54(4): 260–263.
- [20] Naoufal B, Edgar F R E, Katharina K H, et al. Characterization and tests of planar Co_3O_4 model catalysts prepared by chemical vapor deposition[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 53(4): 245–255.
- [21] 关荐伊, 赵元, 侯士法. CoO 纳米粒子的制备及催化性能初探[J]. *河北师范大学学报: 自然科学版*, 1999, 23(1): 90–93.
GUAN Jian-yi, ZHAO Yuan, HOU Shi-fa. Preparation and initial research of CoO nanometer particles[J]. *Chinese Journal of Hebei Normal University: Natural Science*, 1999, 23(1): 90–93.
- [22] CAO Jin-zhang, ZHAO Yan-chun, YANG Wu, et al. Sol-gel preparation and characterization of Co_3O_4 nano-crystals[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2003, 10(1): 54–57.
- [23] 蔡振平. 锂离子蓄电池负极材料 Co_3O_4 的制备及性能[J]. *电源技术*, 2003, 27(4): 370–372.
CAI Zhen-ping. Synthesis and electrochemical performance of Co_3O_4 as negative electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2003, 27(4): 370–372.
- [24] 曾雯雯, 黄可龙, 杨幼平, 等. 溶剂热法合成不同形貌的 Co_3O_4 及其电容特性[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(2): 263–268.
ZENG Wen-wen, HUANG Ke-long, YANG You-ping, et al. Solvothermal synthesis and capacitance performance of Co_3O_4 with different morphologies[J]. *Chinese Acta Phys-Chim Sin*, 2008, 24(2): 263–268.
- [25] KE Xing-fei, CAO Jie-ming, ZHENG Ming-bo, et al. Molten salt synthesis of single-crystal Co_3O_4 nanorods[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(18): 3901–3903.
- [26] Zhao Z W, Guo Z P, Liu H K. Non-aqueous synthesis of crystalline Co_3O_4 powders using alcohol and cobalt chloride as a versatile reaction system for controllable morphology[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 147(1/2): 264–268.
- [27] NI Yong-hong, GE Xue-wu, ZHANG Zhi-cheng, et al. A simple reduction-oxidation route to prepare Co_3O_4 nanocrystals[J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36(13/14): 2383–2387.
- [28] TANG Chih-wei, WANG Chen-bin, Chien Shu-hua. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS[J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 473(1/2): 68–73.
- [29] Sung W O, Hyun J B, Young C B, et al. Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co_3O_4 , CuO , and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(1): 502–509.
- [30] ZOU Ding-bing, XU Chao, LUO Hao. Synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via an ionic liquid-assisted methodology at room temperature[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(12/13): 1976–1978.
- [31] 杨幼平, 黄可龙, 刘人生, 等. 水热-热分解法制备棒状和多面体状四氧化三钴[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006, 37(6): 1103–1106.
YANG You-ping, HUANG Ke-long, LIU Ren-sheng, et al. Preparation of rod-like and polyhedron-like Co_3O_4 powders via hydrothermal treatment followed by decomposition[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2006, 37(6): 1103–1106.

(编辑 赵俊)