

水热-热分解法合成系列 MCo_2O_4 自组装纳米材料

马 杰, 季婷婷, 贾奎法, 侯炎炎

(上海理工大学 理学院, 上海 200093)

摘要: 以硝酸钴和二价 M ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) 盐为原料, 草酸盐为沉淀剂, 通过水热过程获取 $\text{MCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 复合草酸盐中间体, 对中间体在 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内进行热处理 2 h, 获得自组装的 MCo_2O_4 纳米粒子超结构材料. 采用热失重(TGA)、X射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)分析手段, 对中间体及目标产品的热稳定性、结晶度、形貌、结构进行表征. 结果表明: 中间体主要经历脱结晶水和草酸盐热分解两个过程, 其热分解温度应高于 $370\text{ }^\circ\text{C}$; 获得的钴酸盐为纳米粒子的自组装超结构, 纳米粒子颗粒细小均匀, 粒度在 $15\sim 30\text{ nm}$ 之间; 目标产品的形貌、结晶度与样品的本性及助剂的种类存在相关性.

关键词: 钴酸盐; 水热; 热分解; 自组装; 纳米粒子

中图分类号: O 611.4 **文献标志码:** A

Hydrothermal and Thermo-Decomposition Synthesis of Self-assembled MCo_2O_4 Nanomaterial

MA Jie, JI Tingting, JIA Kuifa, HOU Yanyan

(College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Using cobalt salt and M salt ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) as raw material and oxalate as precipitant, a series of mixed oxalate precipitates $\text{MCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ were prepared as intermediates with a hydrothermal approach. Then these intermediates were pyrolyzed at $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ about 2 hours and finally self-assembled nanoparticles super-structure material of MCo_2O_4 was achieved. A thermo-gravimetric analyzer (TGA), X-ray diffraction (XRD) device and transmission electron microscopy (TEM) were applied to characterize the heat stability, crystallization, morphology and structure of intermediates and target product. The results show that the thermo-gravimetric process of intermediates includes two stages: the loss of crystal water and the thermo-decomposition of oxalate, and the thermal-decomposition temperature should be set more than $370\text{ }^\circ\text{C}$. The prepared products are superstructure material assembled by fine and homogeneous polyhedral particles, with the particle size of $15\sim 30\text{ nm}$. The morphology and crystallization of target product are influenced by the intrinsic properties of samples and the types of additives.

Key words: cobaltates; hydrothermal; thermo-decomposition; self-assembled; nanoparticles

收稿日期: 2014-09-18

基金项目: 上海市自然科学基金资助项目(15ZR1428500)

第一作者: 马 杰(1975-), 男, 副教授. 研究方向: 功能纳米材料的构筑与应用. E-mail: majie@usst.edu.cn

纳米粒子是尺寸为1~100 nm的超微小固体颗粒.纳米材料是在三维空间中,至少有一维处于纳米尺寸范围的超微材料及其聚集体.纳米材料因具有独特尺寸特征与物理特性^[1-2],使其在光、电、磁、力、热和化学性能方面与宏观材料相比发生了显著的变化,成为各个国家的研究与开发的重点领域.

纳米级尖晶石型化合物是一种复杂配位型的化合物,其通式以 AB_2O_4 来表示:其中A位离子可以是铜、锌、镍、铁、钴等二价离子,B可以是钴、铬或铁等三价离子.二价金属钴酸盐 MCo_2O_4 结构上相当于四氧化三钴中的二价钴被其他的二价金属离子替代所产生,例如锌、铜、镍等二价金属. MCo_2O_4 型纳米材料在结构、电性质及催化性能方面具有特殊性,与其相关的研究一直比较活跃^[3-4].如: MCo_2O_4 作为电极材料、气敏材料已有报道^[5-6]; MCo_2O_4 作为催化剂,对复杂反应如烷烃的催化燃烧、一氧化碳或氨的氧化、废水的氧化处理、有机分子的还原等具有很强的催化作用^[7-10]; MCo_2O_4 在磁材料方面的应用也有报道^[11-12].随着纳米材料研究的发展,关于 MCo_2O_4 纳米材料的制备与应用研究也在不断深入.近年来已经成功用于制备 MCo_2O_4 型纳米粒子的方法主要有水热合成^[13]、溶胶凝胶法^[14]、传统共沉淀法^[15]、高温煅烧氢氧化物或者碳酸盐先驱物材料^[16-17]等.虽然这些方法能够获取相应的钴酸盐纳米材料,但它们仍存在一些不足之处,如所制备的产品需要较高的温度^[18]、纯度不高、粒径较大且分布不均等.

本文采用水热-热分解两步法合成 MCo_2O_4 自组装纳米材料,以草酸盐为沉淀剂,在不同助剂的作用下,经水热反应过程获取反应中间体,随后将中间体通过中温热分解处理,制备出系列 MCo_2O_4 纳米粒子自组装的超结构材料,揭示助剂的种类和材料的本性对获取超结构材料的形貌、结晶度具有重要影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氯化锌 ZnCl_2 、氯化铜 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、氯化镍 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氯化锰 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、草酸钠 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、乙二胺四乙酸二钠 EDTA、十六烷基三甲基溴化铵 CTAB、十二烷基硫酸钠 SDS、聚乙二醇 PEG-4000、无水乙醇.所用试剂均为分析纯,购自于上海国药集团公司,使用前没

有作任何纯化处理.实验过程中所用蒸馏水为自制的二次蒸馏水.

仪器:FA2004N 电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司,称量 200 g,分度值 0.1 mg)、高压反应釜(100 ml,内衬为聚四氟乙烯,不锈钢材质)、超声波清洗仪(上海精密科学仪器有限公司,功率 150 W)、DHG-9141 电热恒温干燥箱(上海贺德实验设备有限公司)、TG-165 高速离心机(长沙平凡仪器仪表有限公司)、电阻炉(上海意丰电炉有限公司,功率 5000 W,电压 380 V)、DT-40 热分析仪(TG, Shimadzu, 日本)、X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/Maxga, 日本)、透射电子显微镜(TEM, Hitachi, H800EM, 日本).

1.2 实验过程

1.2.1 水热法制备 $\text{MCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 复合草酸盐中间体

根据钴酸盐 MCo_2O_4 中金属元素的化学计量比,先称取一定量的硝酸钴与相应的二价金属盐,混合后分散到 50 ml 去离子水中,形成溶液 A.再称取一定比例的草酸钠和助剂,分散到 25 ml 水中,构成溶液 B,其中助剂的物质的量为先驱物总量的 1/3.把溶液 A 和 B 充分混合后,转移至 100 ml 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中密封,并放置在恒温干燥箱中,在 160 °C 下恒温热处理 12 h,然后取出样品,自然冷却至室温.利用蒸馏水和无水乙醇依次洗涤沉淀样品,样品在 60 °C 下干燥后获得目标中间体.

1.2.2 热分解制备 MCo_2O_4 型自组装纳米材料

称取复合草酸盐 $\text{MCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 样品放入坩埚里,再将其置于电阻炉中.电阻炉内温度变化分为两阶段:先由室温程序升温(10 °C/min)至 300 °C,在此温度下保持 2 h;然后,升温(5 °C/min)至 450 °C,再保持 2 h,加热完成后自然冷却到室温.所获得的黑色多孔状样品经过研磨,即可得到钴酸盐样品.

1.2.3 样品的表征

以锌钴复合草酸盐 $\text{ZnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 为例,探讨中间体的热分解过程及确定热分解过程所需的最低热分解温度.相关热失重数据采用 DT-40 热分析仪获得,运行参数设置为氮气气氛,流速 50 ml/min,升温速率 5 °C/min.样品的晶体结构采用 X 射线衍射仪测定,扫描速度 10 (°)/min,扫描范围 20~80°.根据 Scherrer 方程

$$d = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$$

式中: d 为晶面间距; k 为常数; λ 为波长; B 为半峰

宽; θ 为衍射角. 由 (311) 衍射峰半高宽计算 MCo_2O_4 型纳米粒子的晶粒度. 用透射电子显微镜观察 MCo_2O_4 型纳米粒子及先驱物的形貌与实际尺寸, 加速电压为 200 kV.

2 结果与讨论

2.1 锌钴复合草酸盐中间体的热失重(TG)分析

先驱物 $\text{ZnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 热分解的 TG/DTG 曲线如图 1 所示. 可以看出, 随着温度的升高, 样品的质量出现显著的变化, 出现了一个弱失重阶段和两个显著的热失重阶段. 第一阶段的失重发生在 50~120 °C, 失重率 W 约 3%, 此阶段的失重主要归咎于纳米粒子表面的物理吸附水和乙醇的挥发. 虽然获得的样品经 60 °C 干燥处理, 但是由于纳米粒子表面活性较高, 比表面积较大, 所以在其表面仍然会存在少量的吸附水或乙醇. 第二阶段的失重处于 130~200 °C 之间, 失重率达 16%, 这个阶段的失重主要归功于草酸盐晶体脱除所含的结晶水. 草酸盐晶体中大都包含不同数量的结晶水, 结晶水以氢键或配位键的形式存在, 与物质相互作用, 其作用强度大于表面吸附而小于碳氧键、碳碳键, 因此, 其脱除温度要高于吸附水而低于草酸根断裂的温度. 第三阶段的失重发生在 250~370 °C 之间, 失重率近 40%, 该阶段的质量损失应明显归因于草酸根的断裂分解.

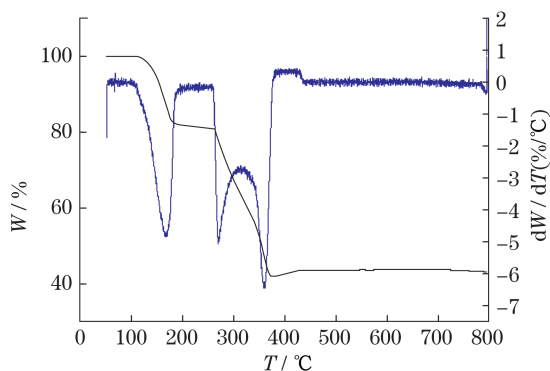
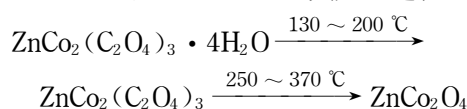


图 1 先驱物 $\text{ZnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 热分解的 TG/DTG 曲线
Fig.1 TG/DTG curves of precursor $\text{ZnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ during its thermo-decomposition

根据后面两个阶段显著失重的比例关系, 可以推测出所获得的锌钴复合草酸盐中间体的化学式约为 $\text{ZnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 因此, 热失重过程可以描述为



由热失重曲线可知, 所得的中间体在 370 °C 左

右就完全分解. 然而, 为了确保获得的钴酸盐系列样品具有较好的纯度与结晶度, 采用 450 °C 作为中间体的热处理温度, 并在此温度下恒温保持 2 h, 以提高所得样品的结晶度及颗粒分散性能.

2.2 样品的 X 射线衍射(XRD)图谱

2.2.1 锌钴复合草酸盐的 XRD 图谱

为了确定上述复合草酸盐的组成, 实验中利用 X 射线粉末衍射仪对锌钴草酸盐做进一步的表征, 所得图谱见图 2, 各峰值对应数据代表晶面的干涉指数. 通过与标准图谱库中的数据对比可知, 所得衍射花样和衍射图谱与文献[19]相符. 由此可知, 实验中所获得的中间体具有与文献报道中相似的结构, 钴和锌原子在晶胞层次上按照 2:1 的比例分布于 $\text{ZnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的单斜相晶格中. 在衍射角 18.5 ° 左右裂分为两组的衍射峰进一步表明, 所获得样品不仅包含 α -草酸盐, 还存在少量正交相的 β -草酸盐[19].

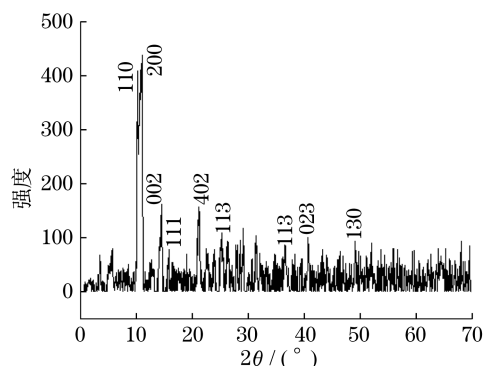


图 2 锌钴复合草酸盐的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of zinc-cobalt mixed oxalate

2.2.2 不同助剂下获得的钴酸锌的 XRD 图谱

为了考察不同助剂对获得钴酸锌产品的影响, 实验中尝试加入等量的乙二胺四乙酸二钠 EDTA、十六烷基三甲溴化铵 CTAB、十二烷基硫酸钠 SDS 和聚乙二醇 PEG-4000, 所得钴酸锌样品的 XRD 图谱见图 3. 在这 4 种助剂存在的条件下所获得的钴酸锌样品的 XRD 衍射峰与尖晶石型结构 ZnCo_2O_4 的衍射峰(JCPDS No. 20-0781)基本一致, 由此可以证实, 在该 4 种助剂条件下都可以获得目标产品. 然而, 在加入 EDTA, CTAB 和 SDS 的 3 组图谱中, 在衍射角 25~35 ° 范围内出现宽峰, 这可能是由于复合草酸盐先驱物中混入少量助剂, 这些助剂在烧结过程中对钴酸锌的形成产生了负面影响, 导致结晶不完善或杂质晶相的出现. 在利用 PEG-4000 为助剂时, 所得样品的 XRD 图谱中的衍射峰与标准峰

匹配度最好,表明在该助剂的作用下,样品的纯度最高,更有利于获得高质量的钴酸锌产品。

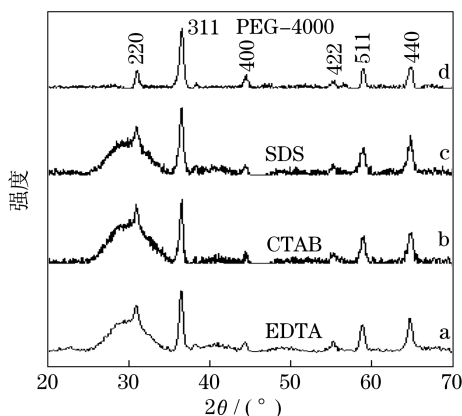


图3 ZnCo_2O_4 的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of ZnCo_2O_4

2.2.3 CuCo_2O_4 及其草酸盐先驱物的 XRD 图谱

在成功获取钴酸锌纳米粒子基础上,利用同样的方法制备钴酸铜.所得的样品利用 XRD 进行表征,得到的图谱见图 4.其中曲线 a 代表钴铜复合草酸盐先驱物,对比发现, $\text{CuCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的 XRD 衍射峰与复合草酸盐 $\text{CuCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的标准图谱相吻合.所得到的 CuCo_2O_4 的 XRD 衍射峰也与尖晶石型结构 CuCo_2O_4 的衍射峰相吻合,而且通过与其先驱物图谱对比可知,所得 CuCo_2O_4 产物已不含先驱物杂质.添加助剂为 PEG-4000 时,所得到的产物的衍射峰中(311)晶面衍射峰相对强度最大,基线较为平整,表明在该助剂作用下,所得样品的纯度较高,且晶面生长的取向性突出。

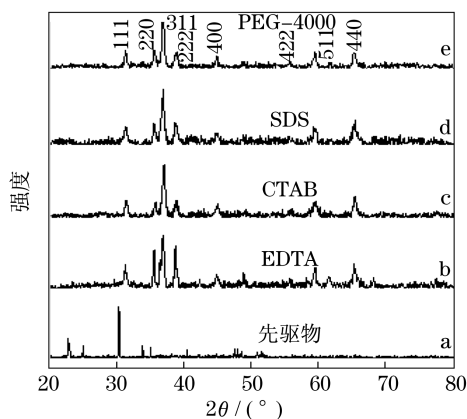


图4 CuCo_2O_4 及其先驱物的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of CuCo_2O_4 and its precursor

2.2.4 NiCo_2O_4 及其先驱物的 XRD 图谱

利用上述方法,进一步合成了钴酸镍纳米材料.所得样品的 XRD 图谱见图 5.可以看出,镍钴复合草

酸盐先驱物(曲线 a)与钴酸镍样品的 XRD 图谱存在显著差别,表明先驱物已完全分解.而经检索可知,所得到的 NiCo_2O_4 的 XRD 衍射峰也与尖晶石型结构 NiCo_2O_4 的衍射峰相吻合.结果表明,通过这种途径可以顺利地合成钴酸镍纳米材料.对比在不同助剂情况下获得样品的 XRD 图谱可知,加入 SDS 与 PEG-4000 时,所得样品的图谱基线较好,衍射杂峰较少,表明在这两种助剂的作用下,获得样品的质量较好。

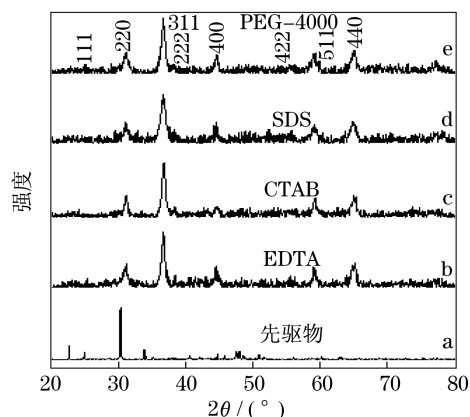
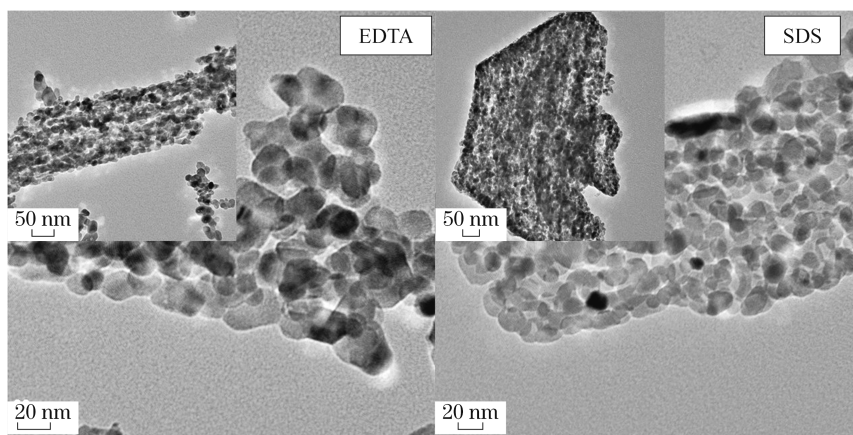


图5 NiCo_2O_4 及其先驱物的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of NiCo_2O_4 and its precursor

2.3 样品的透射电镜(TEM)分析

2.3.1 ZnCo_2O_4 的 TEM 分析

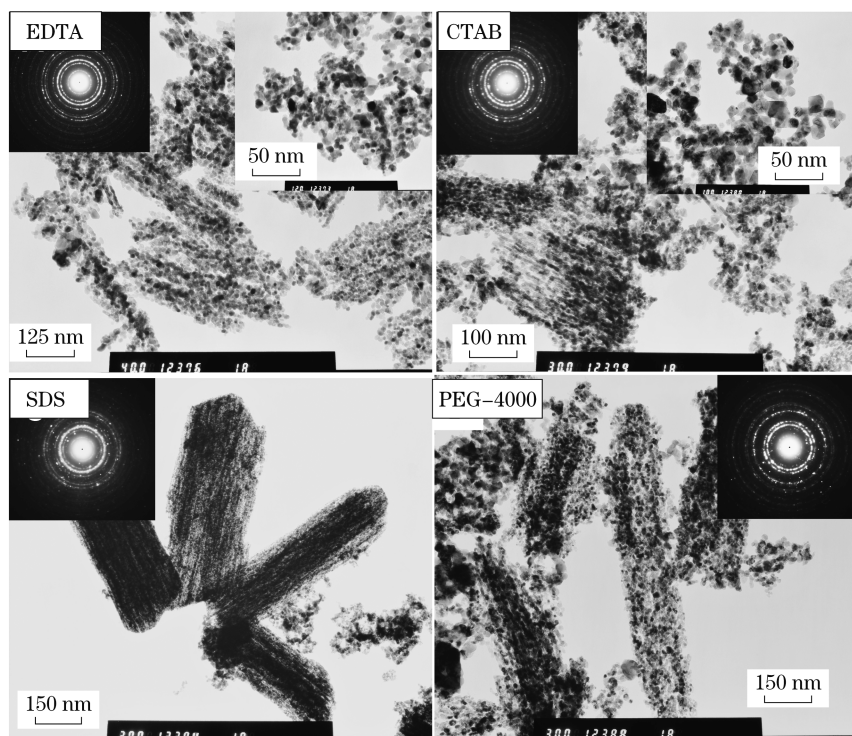
添加助剂 EDTA 和 SDS,利用透射电子显微镜对部分 ZnCo_2O_4 样品的微观形貌进行表征,所得的典型照片见图 6(见下页).由于纳米粒子的聚集堆积程度不同,且由于粒子比较小,透射电子能够刺穿粒子,在透射电子的成像中形成不同的明暗衬度,得到的是平面图像.在助剂 EDTA 的作用下,所得样品由不规则的多面体粒子构成,这些粒子的粒径分布在 10~20 nm 之间,与 Scherrer 方程所得的 12 nm 的结果吻合.从左上角插入的样品低倍图像可以看出,这些小粒子自组装成棒状结构,其中棒的宽度约为 100 nm,长度约为 400 nm,不过还有少量的散落粒子.在助剂 SDS 的作用下,照片清晰地显示出所获得的样品由 10~20 nm 的粒子组成,不过这些粒子排列的紧密度相对在 EDTA 助剂下有所增强,这些小粒子组合成更大面积的自组装的纳米片状结构.比较两种助剂下获得的样品形貌可知,助剂对样品形貌有很大的影响,这归功于助剂参与了先驱物的形成,由于作用方式不同,诱导了先驱物按照不同方式生长,从而形成了不同形貌.在热分解过程中,先驱物的组成虽然被破坏,但是其形貌基本上得以保持,因而形成了由纳米粒子组装成的不同形状的超结构形式。

图 6 ZnCo_2O_4 的 TEM 照片Fig.6 TEM images of ZnCo_2O_4

2.3.2 CuCo_2O_4 的 TEM 分析

在 4 种不同助剂作用下获得的 CuCo_2O_4 自组装纳米结构形貌及电子衍射图样见图 7. 可以看出, 在 4 种助剂的作用下都能获得钴酸铜晶相, 具有一定的结晶度, 由于电子束直径较宽, 所包含粒子数较多, 所以形成了多晶衍射环的衍射图样. 在 EDTA 为助剂时, 获得的纳米粒子的分散性较好, 没有形成自主装纳米超结构, 所得纳米粒子的粒径在 20 nm 左右, 颗粒分布较窄, 表明 EDTA 有利于制备单分散的 CuCo_2O_4 纳米颗粒. 在 CTAB 和 PEG-4000 为助剂时, 所得样品的形貌与以 EDTA 为助剂时相

似, 但颗粒分布范围稍微加宽, 颗粒间存在自主装的趋势, 因此, CTAB 和 PEG-4000 不能作为制备 CuCo_2O_4 纳米材料时构筑纳米超结构或单分散粒子的理想助剂. 在 SDS 为助剂时, 能够获得棒状的纳米超结构材料, 组成颗粒大小约为 20 nm, 与由 Scherrer 方程计算的 18 nm 相近. 因此, 在助剂 SDS 作用下, 草酸钴铜能够很好地形成稳定的棒状结构, 在热分解过程中, 随着草酸根的分解, 能形成稳定的 CuCo_2O_4 自组装纳米结构, 这表明 SDS 是在所研究条件下制备 CuCo_2O_4 自组装纳米棒状结构材料的比较合适的助剂.

图 7 不同助剂条件下获得的 CuCo_2O_4 的 TEM 照片Fig.7 TEM images of CuCo_2O_4 obtained under different additives conditions

2.3.3 NiCo_2O_4 及其先驱物的 TEM 分析

在4种不同助剂条件下获得的钴酸镍自组装纳米超结构材料 TEM 照片见图8.可以看出,在这4种不同助剂的作用下都能够获得棒状的自组装结构^[20],钴酸镍纳米粒子的粒径在10~20 nm之间,与由 Scherrer 方程计算出15 nm的结果相符.相比较而言,当 EDTA 为助剂时,获得粒子的尺寸较大;而当 CTAB 为助剂时,样品的结晶度较高.结果表明,在钴酸

镍的制备过程中,无论采用阳离子表面活性剂 CTAB、阴离子表面活性剂 SDS、非离子表面活性剂 PEG-4000,还是配体 EDTA,都可以获得棒状的纳米粒子自组装的超结构材料.因此,它们都可以作为构筑钴酸镍纳米自组装超结构材料的助剂,这与其他几种钴酸盐超结构材料与助剂的相关性存在显著的差别.可见,钴酸盐纳米超结构材料构筑过程中,超结构材料的形貌不仅与助剂的选择有关,也受制于材料内在的特性.

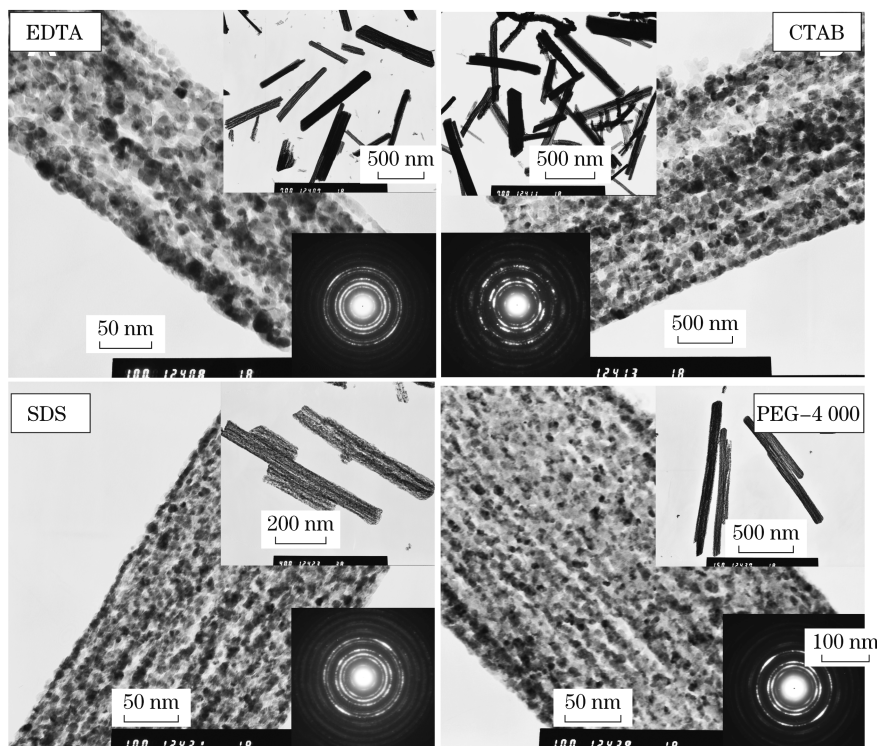


图8 不同助剂下获得的 NiCo_2O_4 的 TEM 照片

Fig.8 TEM images of NiCo_2O_4 obtained under different additives conditions

3 结 论

采用水热-热分解法,以二价钴盐和 M 盐为原料,草酸盐为沉淀剂,辅以不同的助剂,制备系列钴酸盐纳米超结构材料.实验结果证实,整个制备过程分两步完成,首先经水热获取目标产物的草酸复盐,然后经热分解获取目标产物,其中热分解分为两个热失重过程.在300~500 °C 温度范围内,煅烧先驱物2 h 均可制得单相 MCo_2O_4 纳米粒子.助剂的加入对形成先驱物的形貌结构有重要影响,从而影响所得纳米粒子自组装的进行.从钴酸锌、钴酸铜、钴酸镍3种纳米材料的形貌变化得出,助剂的种类对钴酸铜、钴酸锌纳米自组装体系的形成具有显著影响,而对钴酸镍的影响较小,揭示了钴酸盐超结构材

料的形貌与材料的内在特性、助剂种类具有相关性.

参考文献:

- [1] Pustovit V N, Shahbazyan T V. Finite-size effects in surface-enhanced Raman scattering in noble-metal nanoparticles: a semiclassical approach[J]. Journal of the Optical Society of America A, 2006, 23 (6): 1369-1374.
- [2] Luo W H, Hu W Y, Xiao S F. Size effect on the thermodynamic properties of silver nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112 (7): 2359-2369.
- [3] Gu B X. Magnetic properties and magneto-optical effect of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ nanostructured films[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(21): 3707-3709.
- [4] 郭小汾,杨雪莲,陈勇,等.垃圾衍生燃料(RDF)的燃

- 烧特性研究[J]. 太阳能学报, 2001, 22(3): 286 - 290.
- [5] Singer J, Fielder W L. Corrosion testing of candidates for the alkaline fuel cell cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 1990, 29(3/4): 443 - 450.
- [6] Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, et al. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(10): 1869 - 1871.
- [7] Papadatos K, Shelstad K A. Catalyst screening using a stone DTA apparatus: I. Oxidation of toluene over cobalt-metal-oxide catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1973, 28(1): 116 - 123.
- [8] El-Shobaky H G. Surface and catalytic properties of Co, Ni and Cu binary oxide systems[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 278(1): 1 - 9.
- [9] Szpyrkowicz L, Kaul S N, Neti R N, et al. Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater[J]. *Water Research*, 2005, 39(8): 1601 - 1613.
- [10] Słoczyński J, Ziółkowski J, Grzybowska B, et al. Oxidative dehydrogenation of propane on $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ and NiCr_2O_4 Spinels[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 187(2): 410 - 418.
- [11] Shi T F, Zhu S Y, Sun Z H, et al. Structures and magnetic properties of wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ dilute magnetic semiconductor nanocomposites[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(10): 102108.
- [12] Wang X, Li Y D. Rational synthetic strategy. From layered structure to MnO_2 nanotubes[J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(1): 48 - 49.
- [13] 施爱国, 黄爱红, 方军, 等. 温和条件下钴酸锌的水热合成[J]. 无机盐工业, 2001, 33(5): 14 - 15.
- [14] Wang M H, Yao C, Zhang N F. Degradation characteristics of low-voltage ZnO varistor manufactured by chemical coprecipitation processing[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 202(1): 406 - 411.
- [15] 张克立, 袁继兵, 朱高锋, 等. 由草酸盐先驱物制备尖晶石型化合物 MCo_2O_4 [J]. 武汉大学学报: 自然科学版, 1997, 43(4): 428 - 432.
- [16] Omata K, Takada T, Kasahara S, et al. Active site of substituted cobalt spinel oxide for selective oxidation of CO/H_2 . Part II[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 146(2): 255 - 267.
- [17] Klissurski D, Uzunova E. Synthesis of nickel cobaltite spinel from coprecipitated nickel-cobalt hydroxide carbonate[J]. *Chemistry of Materials*, 1991, 3(6): 1060 - 1063.
- [18] Otero Areán C, Peñarroya Mentrut M, López A J, et al. High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 180(3): 253 - 258.
- [19] Jia Z G, Ren D P, Wang Q Z, et al. A new precursor strategy to prepare ZnCo_2O_4 nanorods and their excellent catalytic activity for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 270: 312 - 318.
- [20] 洪勇, 王树林, 李来强, 等. Zn 纳米粒子/ ZnO 纳米棒的光催化降解特性[J]. 上海理工大学学报, 2010, 32(2): 159 - 162.

(编辑: 董 伟)