

文章编号: 1000-324X(2008)04-0860-05

牛血清白蛋白对 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 化合物形成的影响

张 莉, 唐新峰, 高文斌

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 探索了一种用于制备纳米片状 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 化合物的新的化学合成法——蛋白质吸附法, 研究了牛血清白蛋白 (BSA) 对 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 化合物形成的影响. 结果表明, BSA 在一定浓度范围内可以明显降低胶态前驱体的平均粒子尺寸, BSA 浓度的增大抑制了 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 晶体的形成, 并对煅烧产物的相组成和形态产生了明显的影响. 800°C 煅烧得到超薄片状 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 晶体, 厚度约 200nm, 片状方向的等效尺寸在 $1\sim 5\mu\text{m}$ 之间. 与固相法相比, BSA 作为吸附剂获得的 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 片状晶体的厚度明显减小.

关 键 词: BSA; 蛋白质吸附法; $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$; 热电材料

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A

Influence of Bovine Serum Albumin on the Formation of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ Compounds

ZHANG Li, TANG Xin-Feng, GAO Wen-Bin

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: A new method of protein adsorption was investigated for the preparation of nanosized flake $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ compounds. The effects of BSA on the formation of the $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ compounds were investigated. The results show that the average particle size of colloidal precursor can be clearly decreased with the increasing of BSA concentration to 1.5–2.5mg/mL. The formation of $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ crystalline phase is inhibited with the increasing of BSA concentration. The crystalline phase composition and morphology of calcined precursor are influenced by BSA obviously. After calcined at 800°C , ultra-thin flake $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ crystals are obtained with about 200 nm in thickness and about $1\sim 5\mu\text{m}$ in width along the plane direction. Compared with solid state reaction, the thickness of flake $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ crystals obtained by this new method is dramatically decreased.

Key words: BSA; protein adsorption method; $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$; thermoelectric materials

1 引言

热电材料是一种将热能和电能进行直接转换的功能材料, 对于解决能源的短缺问题及能源的可持续发展具有重要作用, 其研究日益受到人们的重视. 目前, 应用效果较好的一类热电材料是在室温和低温条件下具有较高转换效率的合金材料^[1–3], 但是高温环境下易氧化导致性能不稳定、价格昂贵以及含有有害的重金属限制了合金热电材料的进

一步应用. 金属氧化物热电材料是近年来发展起来的一种新型热电材料, 自从 1997 年日本早稻田大学 Terasaki^[4] 发现过渡金属氧化物 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 具有较好的热电性能以来, 氧化物热电材料成为研究的热点^[5–7]. 这种材料具有无毒、可在高温氧化性条件下长期工作以及制备简单等特点. 但是这种材料的热电优值相对较小, 转换效率较低, 其热电性能的提高可以通过掺杂^[8,9] 和改进制备工艺控制其

收稿日期: 2007-08-30, 收到修改稿日期: 2007-10-18

基金项目: 国家 973 计划项目 (2007CB607501)

作者简介: 张 莉 (1981–), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 唐新峰. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

微观结构^[5,10]来实现. 对于 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 化合物传统的制备方法是固相反应法以及改进的化学方法: 聚合合成法和柠檬酸络合法^[10]. 不同的化学制备方法得到的材料微结构和性能不尽相同, 迄今为止, 这些方法获得的材料 ZT 值均较低. 因此, 探索新的制备方法来获得具有不同微观结构的 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 化合物, 从而可望优化该化合物的热电性能.

牛血清白蛋白 (Bovine Serum Albumin, BSA) 为含 585 个氨基酸残基的单链多肽, 其中 35 个半胱氨酸组成 17 个二硫键, 在体液 pH=7.4 的环境中, BSA 每分子可以带有 200 个以上负电荷, 可与多种金属离子和其他小分子物质结合. 研究表明, 对无机晶体的形成可以产生一定的影响, 例如, 在制备钛酸钡的过程中添加 BSA, 获得了平均晶粒尺寸为 120nm 的钛酸钡超细微粒^[11]. 因此, 本工作以 BSA 为吸附剂, 探索一种用于制备纳米片状 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 化合物的新的化学合成方法 — 蛋白质吸附法, 研究吸附剂、制备工艺参数对 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 化合物微结构形成的影响规律, 以期获得微结构可控的纳米 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 化合物.

2 实验

首先, 按照一定的 Co/Na 摩尔比分别配制一定浓度的 100mL $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2CO_3 的水溶液, 然后向 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中加入 BSA, 搅拌混匀. 接着将 Na_2CO_3 水溶液迅速倒入含有 BSA 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中, 混合搅拌 5min 后超声乳化处理, 再进行干燥得到前驱体. 最后将干燥的前驱体在一定温度下煅烧得到 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 化合物粉体. BSA 的最终浓度分别控制在 0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5mg/mL,

研究 BSA 浓度对胶态前驱体形成和 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 化合物形成的影响; 前驱体的煅烧温度分别选择为 500、600、700、750、800 和 900°C, 研究煅烧温度对前驱体相变过程的影响.

采用激光散射粒度分析仪 (英国, Malvern, Zetasizer 3000HS) 测定胶态前驱体的粒度分布, 测定中样品没有被稀释, 检测温度 25°C; 采用 TG-DSC 分析蛋白质前驱体的热变化过程 (德国 ZSCH 综合热分析仪, 升温速率: 10°C/min, 测试气氛: 空气); 采用 XRD 对不同温度煅烧产物进行相分析 (XRD, PANalytical X'Pert Prox 射线衍射); 采用 SEM 观测产物微结构的变化 (SEM, JSM-5610).

3 结果和讨论

3.1 BSA浓度对胶态前驱体形成及粒径分布影响

表 1 是不同 BSA 浓度下得到的胶态前驱体的粒度分布数据. 粒度分布检测依据的是光子相关光谱分析法, 光子相关光谱分析法直接获得的粒度分布数据以散射光强度为基础. 光强度分布可以被转换成体积和数均分布, 光强度分布与体积和数均分布的关系表达式为 $\text{Intensity}=d^6$, $\text{Volume}=(4/3)\pi r^3$, $\text{Number}=d$, 其中 d 为粒子直径, r 为粒子半径. 如表 1 所示, BSA 的浓度对胶态前驱体的平均粒子尺寸产生了明显的影响. 当不加 BSA 时, 前驱体极不稳定, 会形成团聚并沉淀, 无法进行检测; 当 BSA 的浓度增加为 0.5mg/mL 时, 胶态前驱体还是不够稳定, 没有达到检测的要求, 检测过程中已经形成团聚并沉淀; 当 BSA 的浓度继续增加到 1.0~2.5mg/mL 之间时, 胶态前驱体的稳定性可以达到检测的要求. 当 BSA 的浓度由 1.0mg/mL 增加

表 1 BSA浓度对胶态前驱体粒径分布的影响

Table 1 Effect of BSA concentration on the size distribution of colloidal precursor

BSA concentration /mg·mL ⁻¹	Intensity			Volume			Number		
	Area /%	Mean /nm	Width /nm	Area /%	Mean /nm	Width /nm	Area /%	Mean /nm	Width /nm
1.0	100.0	228.9	210.2	48.0	156.7	153.7	98.0	93.4	88.5
				52.0	413.2	152.3	2.0	405.7	124.1
1.5	100.0	175.4	145.3	92.0	132.6	120.6	100.0	84.3	72.4
				8.0	388.7	114.4			
2.0	100.0	170.1	145.1	93.2	124.6	115.8	100.0	77.4	68.4
				6.8	386.6	118.7			
2.5	100.0	171.9	151.4	90.0	123.6	117.6	99.9	73.6	66.9
				10.0	405.3	156.9			

Note: Mean is average particle size; Area is percent; Width is distribution width

为 1.5mg/mL 时, 胶态前驱体的平均粒子尺寸明显减小, 但是当 BSA 的浓度继续增加达到更高浓度时 (2.0~2.5mg/mL), 结果没有显著的差别. 虽然当 BSA 的浓度在 1.5~2.5mg/mL 之间时结果没有显著的差别, 但是 BSA 的浓度增加对胶态前驱体的平均粒子尺寸的整体影响趋势还是减小的, 也就是说 BSA 的浓度对胶态前驱体的平均粒子尺寸的影响存在浓度阶段性和区间性. 在本实验的研究范围内, 1.5~2.5mg/mL 的 BSA 浓度是比较合适的.

3.2 BSA 浓度对样品相组成的影响

图 1 是不同 BSA 浓度前驱体在 750°C 煅烧后样品的 XRD 图谱. 由图 1 可以看出, 在本研究范围内, BSA 浓度的变化对样品的相组成影响不大, 只是当 BSA 浓度达到 2.5mg/mL 时, 样品的相组成发生了微弱的变化. 当 BSA 浓度为 1~2mg/mL 时, 样品的衍射峰没有发生变化, 对应的晶相为 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ ^[12]. 当 BSA 浓度增加为 2.5mg/mL 时, 样品的衍射峰除了对应的主晶相 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 外, 出现了微弱的衍射峰, 对应的晶相为 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$. 由此可知, BSA 浓度增加到一定程度, 对样品的相组成产生了影响, 随着 BSA 浓度的增加, 前驱体的晶相由 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 向 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 转变, 从而表明 BSA 抑制了 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 晶相的生成. 这主要是因为 BSA 的存在限制了反应原料之间的接触, 高的 BSA 浓度阻碍了反应的进行.

3.3 胶态前驱体在煅烧过程中相组成和形态变化

当 BSA 浓度为 1.5~2.5mg/mL 时, 胶态前驱体的粒子尺寸和粒径分布没有显著差别, 但从图 1 可以看出, 当 BSA 浓度为 2.5mg/mL 时, 对样品的相

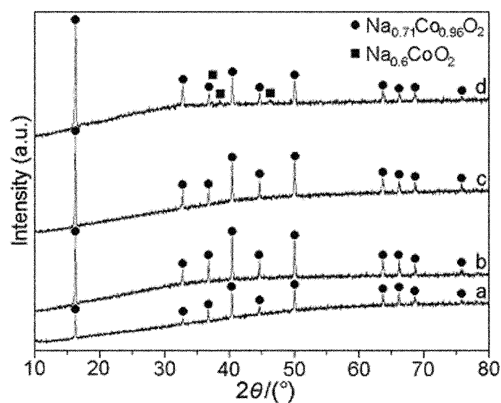


图 1 不同 BSA 浓度前驱体在 750°C 煅烧后样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of precursors with different BSA concentrations calcined at 750°C

a: 1mg/mL; b: 1.5mg/mL; c: 2mg/mL; d: 2.5mg/mL

组成产生了一定影响, 为研究 BSA 对 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 晶体形成的影响, 选择了高浓度 BSA (2.5mg/mL) 的前驱体为研究对象, 在不同温度下煅烧来分析 BSA 对样品相组成和形态的影响.

图 2 是干燥前驱体的 TG-DSC 曲线. 由图 2 可以看出, 前驱体在煅烧过程中发生了变化. 失重曲线可以分成四个部分: (1) 25~200°C, (2) 200~460°C, (3) 460~875°C, (4) 875~1100°C. 在 25~200°C 温度区间, 前驱体中的 BSA 分子在加热时发生热变性的过程^[13,14], 在热变性过程中, BSA 分子的尺寸和形态发生温和的改变, 蛋白质分子的疏水基团暴露出来, 导致聚合形成一种无定型凝胶结构, 这种热变性过程导致在 67.8°C 出现一个小的吸热峰, 同时引起大量结合水的挥发, 造成了 TG 曲线上 25~200°C 之间大约 11.90% 的失重. 在 200~460°C 温度区间, 由于温度升高, BSA 大分子会发生分子内崩解, 形成多种小分子, 这些崩解的小分子炭化燃烧造成大量的失重, 对应于 TG 曲线上 200~460°C 之间大约 49.22% 的失重. 另外, 该温度区间碳酸根和硝酸根的分解也造成一部分的失重. 同时, 在 DSC 曲线上出现了三个明显尖锐的放热峰, 分别位于 268.5、322.6 和 380.8°C, 对应于小分子的炭化燃烧. 在 460~875°C 温度区间, 失重变得比较缓慢, 对应大约 7.87% 的失重, 同时在 678.1°C 形成一个宽化的放热峰以及在 817.3°C 出现一个微弱的吸热峰, 这个区域的失重可能是由于没有燃烧充分的碳进一步燃烧造成的^[13]. 另外, 宽化的放热峰和微弱的吸热峰是由于没有燃烧充分的碳进一步燃烧引起的放热反应与晶体相转变引起的吸热反应共同造成的. 首先, 由于放热反应放出的热量明显大于吸热反应吸收的热量, 因此先在 678.1°C 形成一个宽化的放热峰, 其次, 由于接近 800°C 时残余的碳基本燃烧完毕使得放热反应放出的热量小于吸热反应吸收的热量, 因此又在 817.3°C 形成吸热峰. 根据 XRD 分析结果可知, 这里的相转变是由 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 向 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 进行; 在 875~1100°C 温度区间, 失重在 875~1013°C 之间比较缓慢, 但是超过 1013°C 时失重突然增大, 整体失重大约为 4.65%, 同时在 DSC 曲线上 1013.1°C 处出现一个尖锐的吸热峰, 这种吸热和失重可能对应于 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 晶体的熔化和 Na 在高温的挥发. 通过 TG-DSC 曲线可以看出, 直到接近 500°C BSA 还在影响着前驱体的热变化过程.

图 3 是前驱体经不同温度煅烧后样品的 XRD 图谱. 由图 3 可以看出, 随着煅烧温度的升高, 样

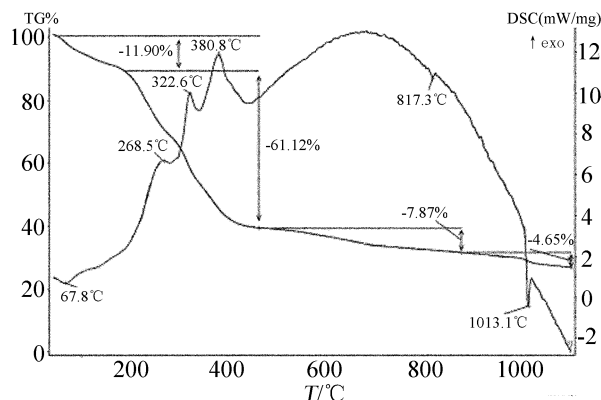


图 2 前驱体的 TG-DSC 曲线 (2.5mg/mL BSA)

Fig. 2 TG-DSC curves of dried precursor with 2.5mg/mL BSA

品的相组成发生了明显的变化. 500°C 时, 样品的衍射峰相对较弱, 出现了 Co_3O_4 和 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 的衍射峰, 其中主晶相为 Co_3O_4 , 衍射峰明显宽化, 说明晶体尺寸较小. 600°C 时, 未检测到 Co_3O_4 的衍射峰, Co_3O_4 晶相基本消失, 而 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 的衍射峰相对增强, 说明 Co_3O_4 与 Na_2O 反应转变为 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, 衍射峰也存在明显宽化现象, 证明晶体尺寸较小. 当温度达到 700°C 时, 样品的相组成发生了明显的变化, 除了 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 的衍射峰外, 出现了 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 的衍射峰, 而且 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 的衍射峰相对较强, 说明 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 继续与 Na_2O 反应向 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 晶相转变. 随着温度的继续升高, 达到 800°C 时, $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 的衍射峰基本消失, $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 成为主晶相, 说明 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 完全转化为 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$. 900°C 时, 除了衍射峰强度稍微减弱外, 衍射峰没有发生明显变化. 随着温度的升高, 前驱体的相变顺序为 Co_3O_4 、 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 和 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$.

图 4 是采用该法制备的前驱体分别在 500°C(a)、600°C(b)、700°C(c)、800°C(d) 和 900°C(e) 煅烧后的 SEM 照片以及固相法 (800°C) 制备的 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 晶体 (f) 的 SEM 照片. 由 SEM 照片可以看出, 随着煅烧温度的升高, 晶体的形态发生了明显的变化. 500°C 时, 主晶相为 Co_3O_4 , SEM 照片显示样品是由大量的近似球形的 Co_3O_4 颗粒构成的, 颗粒尺寸 <100nm, 这对应于 XRD 图谱中的衍射峰宽化现象. 600°C 时, 近似球形的 Co_3O_4 颗粒数量明显减少, 除了少量尺寸约 100nm 的球形颗粒外, 大部分转变为薄片状颗粒 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, 颗粒的厚度约 100nm, 宽度方向的等效直径在 300~600nm 之间, 这也与 XRD 图谱中的衍射峰宽化相一致. 700°C 时, 仍然存在大量的

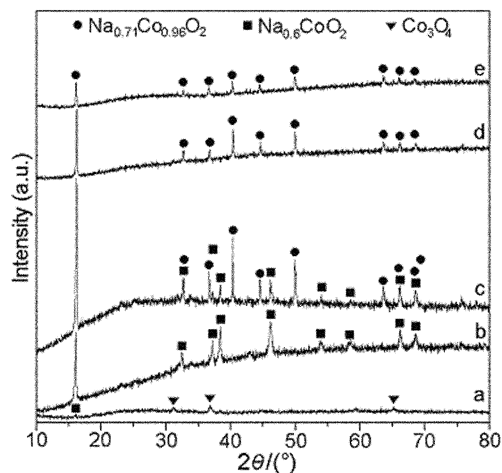


图 3 前驱体经不同温度煅烧后样品的 XRD 图谱 (2.5mg/mL BSA)

Fig. 3 XRD patterns of precursor with 2.5mg/mL BSA calcined at different temperatures

a: 500°C; b: 600°C; c: 700°C; d: 800°C; e: 900°C

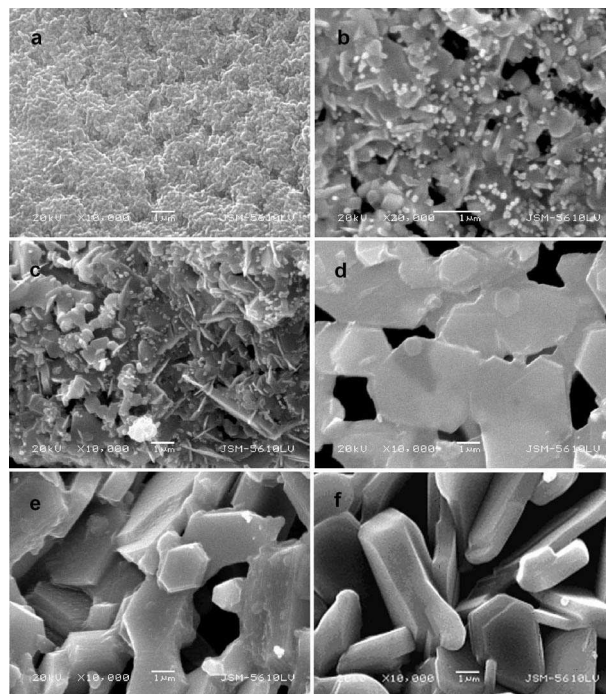


图 4 前驱体 (2.5mg/mL BSA) 经不同温度煅烧后以及固相法制备的样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of precursors with 2.5mg/mL BSA calcined at different temperatures and sample synthesized by solid state method

a: 500°C; b: 600°C; c: 700°C; d: 800°C; e: 900°C; f: Solid state method at 800°C

薄片状颗粒, 为 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 和 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 混合相, 薄片状颗粒的厚度变化不大, 约为 100nm, 但是片状方向的等效尺寸有所增大, 在 1~2μm 之间. 当温度继续升高到 800°C 时, 球形颗粒基本消失, 全部转变为薄片状颗粒 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$,

呈近似六方结构. 薄片状颗粒的厚度由于高温处理有所增加, 约为 200nm, 而片状方向的等效尺寸则迅速增大, 在 1~5 μm 之间. 当温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, 近似六方片状颗粒 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 的厚度尺寸则迅速增大, 厚度达到约 1 μm , 而等效直径变化不大, 约为 2~5 μm . 由图 4(f) 固相法制备的 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 晶体 (800 $^{\circ}\text{C}$) 的 SEM 照片中可以看出, 片状颗粒的厚度在 1.0~1.5 μm 之间, 片状方向的等效尺寸在 3~8 μm 之间. 通过两种方法制备的样品的 SEM 照片可以看出, 采用蛋白质吸附法制备的 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 晶体的颗粒尺寸明显小于固相法制得的晶体, 特别是薄片的厚度明显减小.

以上结果表明, BSA 对 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 晶体的形成和生长产生了明显的影响. 根据这些实验结果, 提出了 BSA 对 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 晶体形成和生长的影响机理. 胶态前驱体的形成机理类似于蛋白质在超声辐射下形成微球. 蛋白质的半胱氨酸残基上的活泼的 -SH 基团很容易被由超声空穴作用产生的可作为交联剂的 $\text{HO}_2\cdot$ 基所氧化, 从而在半胱氨酸残基之间形成二硫键, 这种二硫键可使蛋白质键合形成胶态结构^[15-17]. BSA 可与多种金属离子发生络合^[18], $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 与 BSA 均匀混合后, Co^{2+} 首先均匀吸附在 BSA 分子上, 然后与 Na_2CO_3 混合后 BSA 分子上吸附的 Co^{2+} 与 CO_3^{2-} 形成沉淀物, 这种沉淀物和 Na^+ 借助超声辅助处理可以均匀地吸附在 BSA 分子上, 这种均匀的在 BSA 分子上的分散吸附对于 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 晶体的生长产生明显的抑制作用. $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 是一种具有层状结构的过渡金属氧化物, 它是由 Na^+ 和 CoO_2 单元沿着 c 轴交替堆叠而形成的层状六边形结构. BSA 大分子通过超声交联和热变性作用沿 BSA 分子线型方向形成二维平面结构进而形成三维空间结构, Co^{2+} 与 CO_3^{2-} 形成的沉淀物和 Na^+ 通过吸附在 BSA 分子上使得它们的分布在二维平面结构方向上具有一定的取向. 因此, 在煅烧过程中先沿着取向方向形成 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 晶体, 而 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 晶体厚度方向上尺寸的增大需要 Na^+ 和 CoO_2 单元沿着 c 轴交替堆叠, 但是 BSA 的存在阻碍了 Na^+ 和 CoO_2 单元在 c 轴方向上的堆叠, 阻碍了 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 晶体沿厚度方向的生长, 使其趋向于沿片状方向生长.

4 结论

以 BSA 为吸附剂, 采用蛋白质吸附法制备了纳米片状 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 化合物. BSA 浓度对胶

态前驱体的粒度分布具有一定影响, 在一定浓度范围内 (1.5~2.5mg/mL) 可以明显降低胶态前驱体的平均粒子尺寸. BSA 对 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 晶相的形成具有抑制作用, 当 BSA 浓度小于等于 2mg/mL 时, 样品晶相为 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$, 当 BSA 浓度增加到 2.5mg/mL 时, 样品的晶相为 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$. 煅烧温度的升高可以促进 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 晶相的形成, 随着煅烧温度的升高, 主晶相由 Co_3O_4 向 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 和 $\gamma\text{-Na}_{0.71}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 转化. BSA 抑制了 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 片状晶沿厚度方向的生长, 当煅烧温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 得到的超薄片状晶体的厚度约为 200nm, 片状方向等效尺寸在 1~5 μm , 与固相法获得的片状晶体相比其厚度明显减小.

参考文献

- [1] Ni H L, Zhu T J, Zhao X B. *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, **117** (2): 119-122.
- [2] Kengo K, Tsuyoshi K. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92** (5): 2544-2549.
- [3] Qiu F B, Shin W, Matsumiya M, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42** (4A): 1563-1567.
- [4] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1997, **56** (20): 12685-12687.
- [5] Tajima S, Tani T, Isobe S, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, 2001, **86** (1): 20-25.
- [6] Nakatsugawa H, Nagasawa K. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177** (4-5): 1137-1145.
- [7] Liu Y H, Lin Y H, Shi Z, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88** (5): 1337-1340.
- [8] Kitawaki R, Terasaki I. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2002, **14** (47): 12495-12501.
- [9] Park K, Jang K U. *Mater. Lett.*, 2006, **60** (8): 1106-1110.
- [10] Ito M, Nagira T, Furumoto D, et al. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2004, **5** (1-2): 125-131.
- [11] Ando C, Kishi H, Oguchi H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89** (5): 1709-1712.
- [12] Fouassier C, Matejka G, Reau J M, et al. *J. Solid State Chem.*, 1973, **6** (4): 532-537.
- [13] Walraj S G, Simon B R M. *Opin Curr. Colloid Interface Sci.*, 2000, **5** (3-4): 188-194.
- [14] Han Y C, Li S P, Wang X Y, et al. *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42** (6): 1169-1177.
- [15] Suslick K S, Grinstaff M W, Kolbeck K J, et al. *Ultrason. Sonochem.*, 1994, **1** (1): S65-S68.
- [16] kitsu K, Mizukoshi Y, Bandow H, et al. *Ultrason. Sonochem.*, 1996, **3** (3): S249-S251.
- [17] Han Y C, Li SP, Wang X Y, et al. *Colloid Polym. Sci.*, 2005, **284** (2): 203-204.
- [18] Bian H D, Liang H, Tu C Q. *Chem. Res. Chinese Univ.*, 2000, **16** (3): 276-279.