

文章编号: 1004 - 0609(2004) 12 - 2131 - 06

由草酸钴热分解制备 Co_3O_4 及其物性表征^①

廖春发^{1, 2}, 梁 勇¹, 陈辉煌¹

(1. 江西理工大学 材料与化学工程学院, 赣州 341000; 2. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要: 根据草酸钴的热重/差热分析曲线, 利用热分解法, 在不同条件下由草酸钴制备了各种 Co_3O_4 微粉, 并对其进行了 X 射线衍射分析和扫描电镜表征。结果表明: 在低温下制得了具有标准 Co_3O_4 晶形结构的树枝状 Co_3O_4 ; 在高温下, 尤其是采用两段升温制得了具有标准活性 Co_3O_4 晶形结构的球形 Co_3O_4 , 其中位粒径为 1.35 μm , 松装密度为 0.83 g/cm^3 , 并由此获得了由草酸钴热分解制备活性球型 Co_3O_4 的分解条件。

关键词: 草酸钴; 热分解; Co_3O_4 粉末; 物性表征

中图分类号: TF 123.7⁺2

文献标识码: A

Preparation and characterization of Co_3O_4 by thermal decomposition from cobalt oxalate

LIAO Chur-fa^{1, 2}, LIANG Yong¹, CHEN Hui-huang¹

(1. School of Material and Chemistry Engineering,
Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;
2. School of Metallurgical and Ecological Engineering,
Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: According to the thermogravimetric analysis of cobalt oxalate, different Co_3O_4 micropowders were prepared from cobalt oxalate by thermal decomposition at different condition, which were characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The results show that arborization Co_3O_4 with normal crystalline structure is prepared at the low temperature, while spherical shape Co_3O_4 with crystalline structure of normal activity is prepared at the high temperature, especially at two stage heating up, the medium size of particle (D_{50}) is 1.35 μm , while the apparent density is 0.83 g/cm^3 .

Key words: cobalt oxalate; thermal decomposition; Co_3O_4 powder; characterization

Co_3O_4 粉末被广泛应用于催化剂、颜料、有色玻璃、磁性材料和陶瓷等方面。在电子工业中, 用于电池的 Co_3O_4 除了对化学成分严格要求外, 对物理指标, 尤其是粒度组成、分布和松装密度等都有特别要求。一般要求氧化钴具有较均匀的粒度, 典型粒度 D_{50} 为 6 μm 或 10 μm , 对松装密度的要求为 0.7~1.2 g/cm^3 。对于用于动力电源的大电池, 出于安全性能的考虑, 对粒度和松装密度要求更加严

格^[1-4]。此外, Co_3O_4 还是一种优良的催化剂材料^[5], 如用作高温催化丙烷燃烧的催化剂, 而高纯超细的 Co_3O_4 是制造热敏和压敏电极^[6]、彩色电视机玻壳以及高级青花瓷的重要原料。 Co_3O_4 在上述方面的应用效果, 除了与材料本身化学性质有关外, 还与其自身细度不同所产生的特殊效应有关。因此, 合成品质优良的超细 Co_3O_4 粉体有着重要的应用价值。

① 基金项目: 江西省教育厅资助项目

收稿日期: 2004 - 08 - 02; 修订日期: 2004 - 10 - 20

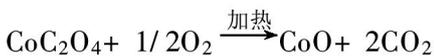
作者简介: 廖春发(1965 -), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 廖春发, 电话: 0797 - 8312204; E-mail: Liaochofa@163.com

制备超细 Co_3O_4 粉末的化学方法主要有固态盐热解法、溶胶-凝胶法和沉淀法^[7, 8]，其中由碳酸钴或硝酸钴固态盐热解法是目前常用的方法^[9, 10]。碳酸钴通常是在 Co^{2+} 溶液中加入碳酸盐进行沉淀所得，由于在沉淀过程中，某些杂质元素易与 Co^{2+} 共沉淀进入到碳酸钴中，使得到的 Co_3O_4 杂质含量高，活性差。文献[11]报道了 Co_3O_4 的液相制备法，但液相反应易发生副反应，影响产品的纯度。如果用草酸沉淀法制得草酸钴，一方面由于铁、锌、镍等杂质离子与草酸根离子的溶度积比与碳酸根离子的溶度积大^[12]，使铁、锌、镍等杂质元素较少进入到草酸钴中；另一方面由于草酸钴较碳酸钴吸附性小，所吸附的可溶性物质(如 Na^+)少，由此所得的草酸钴纯度高。因此，制得的 Co_3O_4 可以达到某些高纯度应用的要求。本文作者采用草酸钴热分解的方法来制备 Co_3O_4 ，并对其物性进行了表征。

1 热分解原理

草酸钴的氧化分解反应主要有以下几种：



从以上分解反应式可见，草酸钴分解时，氧化气氛的强弱和温度对产生钴氧化物的形态有较大影响。钴氧化物的形态有3种，其品位分别为 CoO 78.65%， Co_2O_3 71.03%， Co_3O_4 73.43%。根据热力学计算，当 CoO 在 400~ 900 °C 的空气中或在 300~ 400 °C 的氧气中氧化时，可生成 Co_3O_4 ，而只有在低温下(小于 200 °C)或在高温下(氧压超过 1.01×10^7 Pa)时才能生成 Co_2O_3 ^[13]。因此，要得到 Co_3O_4 产物，反应可控制在 400~ 900 °C 的空气中进行。

2 实验

2.1 原料及方法

实验所用的草酸钴为赣南某厂提供，经萃取分离除杂和钴镍分离后得到氯化钴溶液后，再经草酸铵沉淀、洗涤、烘干所得，其化学成分如表1所列。热分解在适当敞开的马弗炉中进行。

表 1 草酸钴化学成分

Table 1 Composition of cobalt oxalate

Element	Content/ %
Co	31.840 0
Ni	0.039 0
Zn	0.009 5
Mn	0.022 0
Cu	0.009 6
Fe	0.005 0
Na	0.008 4
Ca	0.008 4
Mg	0.001 9

2.2 分析与表征

采用 EDTA 络合滴定原料草酸钴和产物 Co_3O_4 中的钴含量。采用型号为 Diamond TG/DTA 6000 热重/差热综合热分析仪，以 Al_2O_3 为参考样，在 15 °C/min 的升温速率下对试样进行热重/差热分析。采用日本理学的 Miniflex 型 X 射线衍射仪对产物进行物相分析，测试均是在 $\text{CuK}\alpha$ 、Ni-filter 和 30 kV、15 mA 条件下测得，半宽值的扫描速度与步长分别为 4°/min 和 0.02°。用荷兰飞利浦生产的 XL30W/IMP 型扫描电镜观察颗粒的形貌和粒径。采用欧美克生产的 LS800 激光粒度分析仪测量 Co_3O_4 粉末的粒度分布曲线。

3 结果与讨论

3.1 差热分析

图1所示为热重/差热分析曲线，从图中可以

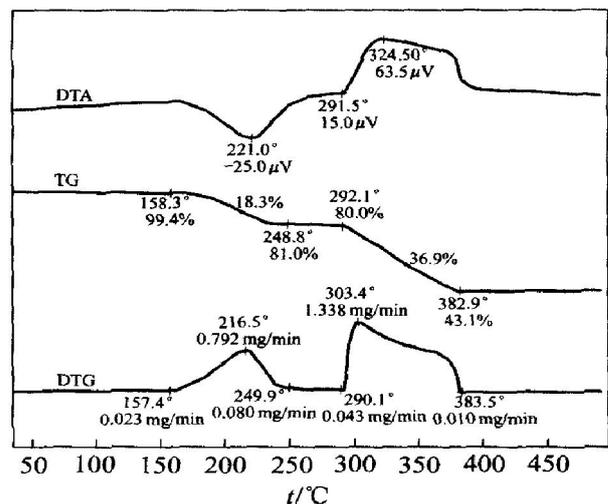


图 1 草酸钴热重/差热分析图

Fig. 1 TG and DTA curves of cobalt oxalate

看出, 所检测的试样几乎不含表面水, 从 158.3 °C 开始脱去结晶水, 至 248.8 °C 结晶水完全脱去, 结晶水的含量为 18.3%, 该过程的吸热量为 491 μV·s·mg⁻¹; 从 291.5 °C 开始分解, 303.4 °C 分解反应最激烈, 382.9 °C 分解完毕, 分解过程中质量损失 36.9%, 此过程为放热过程, 放热量为 968 μV·s·mg⁻¹, 最终氧化钴的质量为草酸钴重量(含结晶水)的 43.1%; 高于 383.5 °C 后质量基本没多大变化。

3.2 X 衍射分析

表 2 和 3 所列分别为标准 Co₃O₄ 和标准活性 Co₃O₄ 的 X 射线衍射主峰线数据(从 X 射线衍射仪自带软件中获得)。图 2 所示为反应温度为 400、500、600 和 850 °C 条件下, 保温 3 h 的产物 Co₃O₄ 的 XRD 谱。通过比较图 2、表 2 和表 3 可知, 在略高于分解温度下制得的样品具有标准 Co₃O₄ 结构, 其主峰由强至弱的顺序为(311)、(440)、(511)、(220)、(111)、(400)、(222)和(731)面; 且随着分解温度的升高, (844) 面强度逐渐增大, 各主峰强度逐渐向活性 Co₃O₄ 变化, 其主峰由强至弱顺序为(311)、(440)、(220)、(511)、(400)、(111)、(731)和(844)面, 各峰的强度也逐渐提高, 晶形变得更为完好。

表 2 标准 Co₃O₄ 的 X 射线衍射数据

Table 2 XRD data of normal Co₃O₄

No	2 θ/(°)	d/nm	I/I ₀	h k l
1	18.999	0.466 7	19	1 1 1
2	31.270	0.285 8	34	2 2 0
3	36.850	0.243 7	100	3 1 1
4	38.539	0.233 4	9	2 2 2
5	44.807	0.202 1	19	4 0 0
6	59.355	0.155 6	29	5 1 1
7	65.233	0.142 9	34	4 4 0
8	94.092	0.105 2	9	7 3 1

表 3 标准活性 Co₃O₄ 的 X 射线衍射数据

Table 3 XRD data of normal activity Co₃O₄

No	2 θ/(°)	d/nm	I/I ₀	h k l
1	18.999	0.466 7	16	1 1 1
2	31.270	0.285 8	33	2 2 0
3	36.844	0.243 7	100	3 1 1
4	44.807	0.202 1	20	4 0 0
5	59.350	0.155 6	32	5 1 1
6	65.228	0.142 9	38	4 4 0
7	94.092	0.105 2	11	7 3 1
8	137.982	0.082 5	10	8 4 4

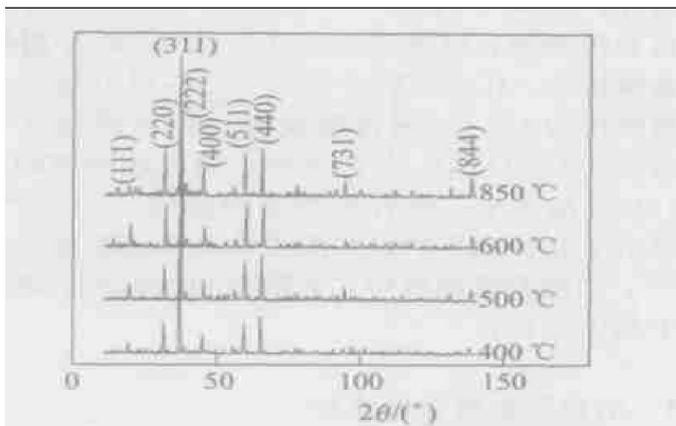


图 2 不同温度下分解所得 Co₃O₄ 的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of Co₃O₄ prepared at different temperature

图 3 所示为在一段升温制度下, 于 400 °C 分别保温 1、3、5 和 7 h 所得产物 Co₃O₄ 的衍射图。由图可见, 在各保温时间下所得的产物 Co₃O₄ 均呈现出标准 Co₃O₄ 特性。保温 7 h 后, (844) 面峰的强度仍然较弱, 因此, 在低温下, 增加保温时间不能生成活性 Co₃O₄。在保温 3、5 和 7 h 所得的产物 Co₃O₄ 的衍射曲线包括峰的强度基本一样, 与文献[14]中制得的 Co₃O₄ 的衍射曲线基本一致, 但比保温 1 h 的强度有所增加。因此, 保温 3 h 后, Co₃O₄ 结晶基本完成, 再增加保温时间已无多大意义。

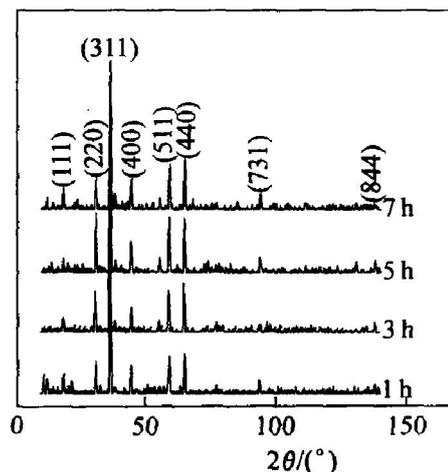


图 3 400 °C 时不同保温时间分解所得 Co₃O₄ 的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD patterns of Co₃O₄ prepared at 400 °C for different time

图 4 所示为选择不同升温制度条件下所得的 Co₃O₄ 的衍射曲线。由图可知, 二段升温制度下分解所得的 Co₃O₄ 比一段升温制度下分解所得的 Co₃O₄ 除上述描述的活性 Co₃O₄ 的主峰强度略有增

加外, (844)、(422)、(751)和(931)晶面等的强度也有所增加,更符合活性 Co_3O_4 标准X射线衍射曲线特征,且由电镜分析可知,二段升温制度下分解所得的 Co_3O_4 球化程度比一段升温制度下分解所得的 Co_3O_4 好,所以采用二段升温所得的活性 Co_3O_4 产品优于一段升温所得的活性 Co_3O_4 产品,主要由于晶核成形的最快温度总是低于晶体生长温度^[15],二段升温制度中,低温有利于形核,高温有利于晶体生长。

3.3 电镜及粒度分布分析

图5所示为4个不同条件下制得的 Co_3O_4 的扫描电镜照片。由图可知,在低温下制得的 Co_3O_4 均呈不规则的针状或树枝状,增加保温时间, Co_3O_4 仍呈现针状或树枝状,如图5(a)、(b)所示。因此,在低温下不能通过延长保温时间来改变 Co_3O_4 形貌,与它们在X衍射曲线表现出来情况相吻合,在这种温度下很难得到较好晶形的 Co_3O_4 。在高温下所得的 Co_3O_4 颗粒呈多面体状,有球化

趋势,如图5(c)、(d)所示。但图5(d)与(c)相比,又有了一定的差别,二段升温制得的 Co_3O_4 颗

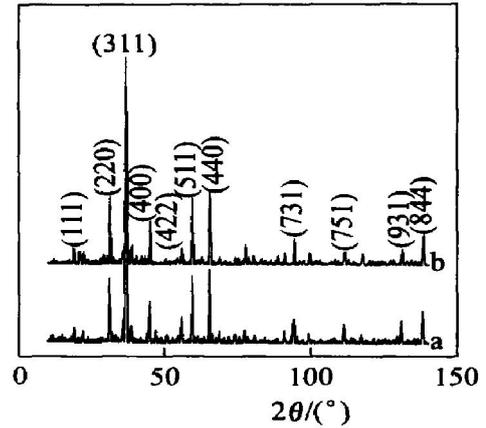


图4 不同升温制度下分解所得的 Co_3O_4 的X射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of Co_3O_4 prepared at different rules of heating up temperature
 (a) —Two stage heating up, 350 °C, 1 h; 850 °C, 2.5 h;
 (b) —One stage heating up, 850 °C, 3 h

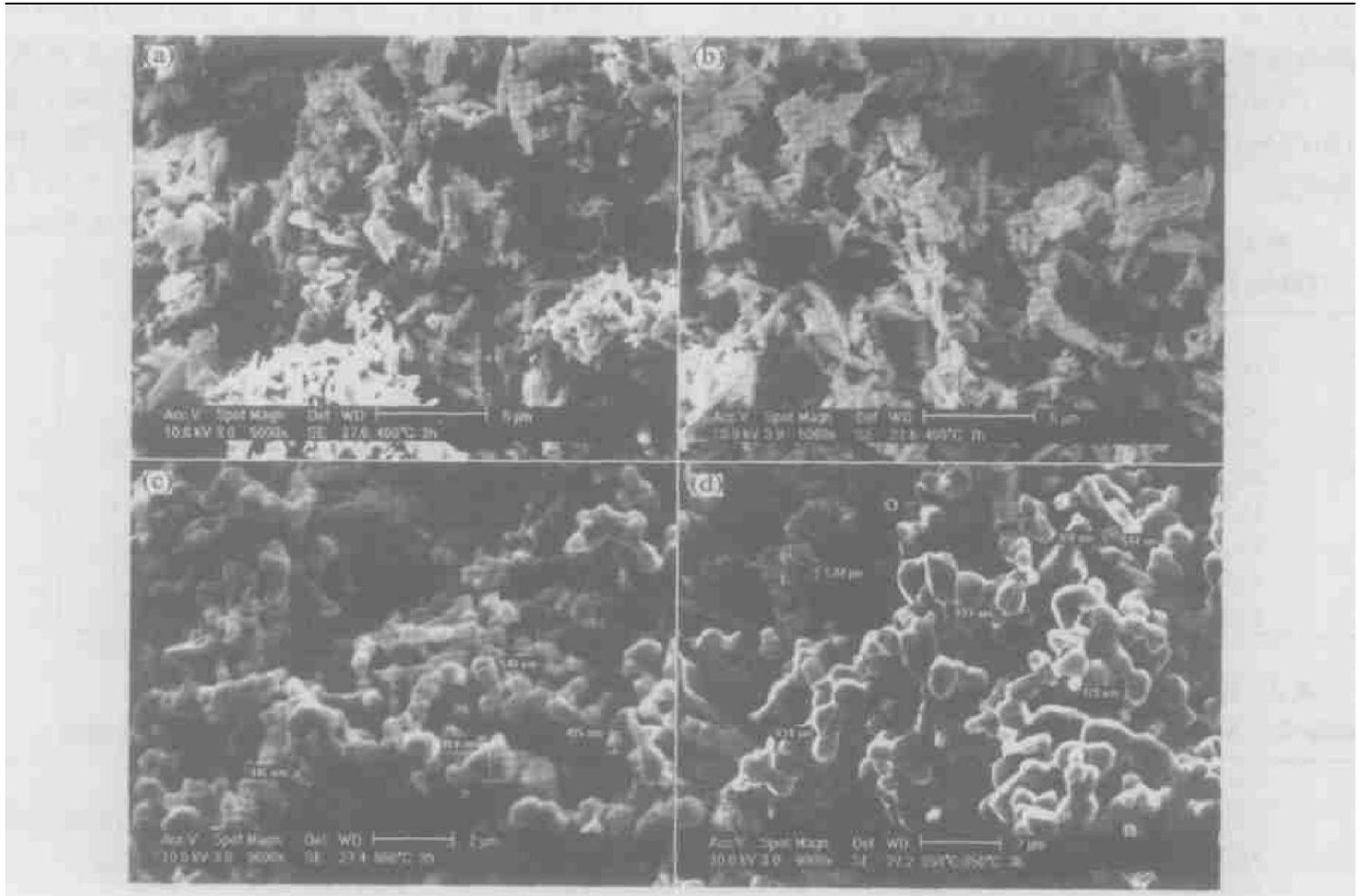


图5 不同条件下制得的 Co_3O_4 颗粒的TEM像

Fig. 5 TEM images of Co_3O_4 powder prepared at different conditions

(a) —400 °C, 3 h; (b) —400 °C, 7 h;
 (c) —One stage heating up 850 °C, 3 h; (d) —Two stage heating up, 350 °C, 1 h; 850 °C, 2.5 h

粒大小均匀, 大多呈球状, 分散性好, 无显著的团聚; 而一段升温制得的 Co_3O_4 的颗粒虽然也出现了球化趋势, 但是团聚显现比较明显且球化不够完全, 即二段升温制得的活性球型 Co_3O_4 优于一段升温。由二段升温制度下制得的 Co_3O_4 的 D_{50} 为 $1.35 \mu\text{m}$, 松装密度为 0.83 g/cm^3 , 其粒度分布曲线如图 6 所示。

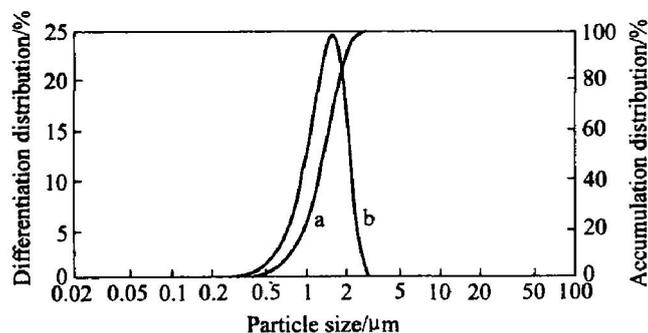


图 6 四氧化三钴粒度分布

Fig. 6 Particle size distribution of Co_3O_4

- (a) —Differentiation distribution;
(b) —Accumulation distribution

4 结论

1) 由草酸钴控制的条件下进行热分解可制得 Co_3O_4 。在低温下制得的具有标准 Co_3O_4 晶形结构的树枝状 Co_3O_4 , 增加保温时间, 对其改变不大; 在高温下制得的具有活性球形晶形结构的 Co_3O_4 , 其 D_{50} 为 $1.35 \mu\text{m}$, 松装密度为 0.83 g/cm^3 , 粒度分布均匀, 无明显团聚现象, 结晶也比低温下制得的好。

2) 采用两段升温制度制得的 Co_3O_4 在晶型结构和形貌等方面均优于一段升温制度制得的 Co_3O_4 。

REFERENCES

- [1] 刘 诚. 电池级氧化钴的研制[J]. 有色金属, 2002, 54(4): 25 - 29.
LIU Cheng. Preparation of cobalt oxide for lithium battery[J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(4): 25 - 29.
- [2] Polzot P, Larulle S, Grugeon S, et al. Nanosized transition-metal oxides as negative electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Nature, 2000, 407: 496 - 499.
- [3] Nobuyuki H, Masuta O, Kikuko K, et al. Alkaline Secondary Battery Electrodes and the Batteries [P]. Jpn Patent, 12007, 2000.
- [4] Takeshi O, Nobuyuki H, Mutsumi Y, et al. Cathode active material for use in sealed alkaline batteries[P]. Eur Patent, 996182, 1998.
- [5] 贾明君, 张文祥, 陶玉国, 等. 纳米 Co_3O_4 的制备、表征及 CO 低温催化氧化[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(4): 637 - 639.
JIA Ming-jun, ZHANG Wen-xiang, TAO Yu-guo, et al. Preparation, characterization and CO oxidation of nanometer Co_3O_4 [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1999, 20(4): 637 - 639.
- [6] 曹 林, 周盈科, 陆 梅, 等. 纳米氧化钴的制备及其超电容特性[J]. 科学通报, 2003, 48(7): 668 - 670.
CAO Lin, ZHOU Ying-ke, LU Mei, et al. Preparation and characteristic of super capacitance of Nanometer Co_3O_4 [J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(7): 668 - 670.
- [7] 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, LI Guang-lie, ZENG Yue-wu, et al. Studies on the nanocrystalline Co_3O_4 by wet synthesis and its microstructure[J]. Acta Chimica Sinica, 2003, 61(11): 1849 - 1853.
- [8] 钟文彬, 杨玉玺, 张 昭. 湿化学法制备 Co_3O_4 的研究[J]. 四川有色金属, 2000(1): 23 - 26.
ZHONG Wen-bin, YANG Yu-xi, ZHANG Zhao. A study on the production of tricobalt tetroxide by wet chemistry thermodynamic analysis[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2000(1): 23 - 26.
- [9] 杨毅涌, 孙聚堂, 袁良杰, 等. 碱式碳酸钴热分解产物的微量粉末 X 射线衍射分析[J]. 武汉大学学报(理学版), 2001, 47(6): 660 - 662.
YANG Yi-yong, SUN Jiu-tang, YUAN Liang-jie, et al. Micro method powder X-ray diffraction analysis of thermal decomposition product of basic cobalt carbonate[J]. Journal of Wuhan University (Natural Science Edition), 2001, 47(6): 660 - 662.
- [10] 刘秀然, 余高奇, 王 玲. 超细氧化钴粉体的制备及表征[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2001, 18(3): 194 - 195.
LIU Xiuran, YU Gaoqi, WANG Ling. Preparation and character on ultrafine Co_2O_3 powder[J]. Journal of Guizhou University (Natural Science), 2001, 18(3): 194 - 195.
- [11] 李亚栋, 贺维普, 李龙泉, 等. 液相控制沉淀法制备纳米级 Co_3O_4 微粉[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(4): 519 - 522.
LI Yandong, HE Weipu, LI Longquan, et al. Fabric

- cation of Co_3O_4 ultrafines by a liquid-control precipitation method[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1999, 20(4): 519 - 522.
- [12] 尹承烈. 简明化学手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983. 547 - 556.
- YIN Cheng-lie. Concise Chemical Handbook[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 1983. 547 - 556.
- [13] 乐颂光, 夏忠让, 余邦林, 等. 钴冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987. 10 - 14.
- LE Song-guang, XIA Zhong-rang, YU Bang-lin, et al. Cobalt Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgica Industrial Press, 1987. 10 - 14.
- [14] Susums N, Masatomi S. Preparation microstructure and electrical property of (Co+ CoO) mixture by thermal decomposition of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Ceram Int*, 2000, 26(2): 119 - 122.
- [15] 周志朝, 蔡文永, 朱永花. 结晶学[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1997. 23 - 25.
- ZHOU Zhi-zhao, CAI Wen-yong, ZHU Yong-hua. Crystallography[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1997. 23 - 25.

(编辑 李艳红)