

文章编号: 1003-7837(2005)04-0013-03

# 超细四氧化三钴的制备

倪海勇<sup>1</sup>, 吕明钰<sup>2</sup>, 周绍辉<sup>1</sup>, 李许波<sup>1</sup>, 丁建红<sup>1</sup>

(1. 广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广东 广州 510651; 2. 广东工业大学, 广东 广州 510090)

**摘要:**对液相控制沉淀制备超细  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的工艺进行了研究, 通过控制沉淀剂用量、表面活性剂用量及种类等条件, 可制备出分散性能好、球形的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉末, 平均粒径约 50 nm. 该法工艺简单, 容易实现工业化生产.

**关键词:**  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 超细粉末; 液相控制沉淀法

**中图分类号:** O614 **文献标识码:** A

与普通的大颗粒材料相比, 超微粒子(1~100 nm)材料由于尺寸小而表现出优良的表面效应和体积效应, 在传感器敏感元件、电磁波吸收材料、精密陶瓷材料和高效催化剂等领域中得到广泛的应用. 各种制备纳米级粉料的方法相继产生, 如气相蒸发法、化学气相沉淀法、液相水解法、化学沉淀法、溶胶-凝胶法、固相粉碎法和水热法<sup>[1~6]</sup>等. 然而探索粒度大小与分布可控制的高质量超微粉的制备方法, 一直是材料领域研究的目标之一, 特别是研发成本低、产率高、有工业应用前景的超微粉制备技术, 是目前重要的研究课题.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  具有正常尖晶石结构,  $\text{Co}^{3+}$  占据八面体位, 具有较高的晶体场稳定化能. 在空气中低于 800℃ 时,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  十分稳定, 是优良的催化剂材料. 因此, 研究  $\text{Co}_3\text{O}_4$  超微粉的制备技术具有重要的意义. 本文介绍一种液相控制沉淀分解方法, 利用该法成功地制备出了粒度分布均匀、分散性好的球形  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉末, 其平均粒径约 50 nm.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$\text{NH}_4\text{HCO}_3$  分析纯(广州化学试剂厂); 硝酸钴由分析纯硝酸溶解 99.99% 金属钴得到;  $\text{H}_2\text{O}$  离子

交换水(自制).

### 1.2 试验方法

在一定的温度和 pH 条件下, 先用  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  与硝酸钴溶液进行沉淀反应, 然后过滤、分离出沉淀物, 并用蒸馏水洗涤沉淀物上的杂质离子, 干燥后, 在烘箱中于 350℃ 进行分解, 得到最终产物.

### 1.3 分析与表征

由华东理工大学超细国家重点实验室测定  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的粒度分布, 采用 RigakuD/Max-rA 型 X 射线粉末衍射仪( $\text{CuK}\alpha$ )分析  $\text{Co}_3\text{O}_4$  物相, 采用日本 Hitachi H-800 透射电镜观察  $\text{Co}_3\text{O}_4$  颗粒的形貌和粒径.

## 2 结果与讨论

### 2.1 液相沉淀条件对产物粒度的影响

#### 2.1.1 沉淀剂 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 和 $\text{Co}^{2+}$ 比例的影响

沉淀剂  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $\text{Co}^{2+}$  的比例对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  产物粒度的影响如图 1 所示. 随着  $n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) : n(\text{Co}^{2+})$  摩尔比例增大,  $D_{50}$  粒度呈现下降的趋势. 当沉淀剂的比例大于 2.0 时, 粒度下降不明显. 沉淀剂的用量较大时, 一方面溶液中会存在大量的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子, 使加入的  $\text{Co}^{2+}$  在较短的时间内迅速形成

收稿日期: 2004-02-04

作者简介: 倪海勇(1976-), 男, 浙江上虞人, 工程师, 硕士.

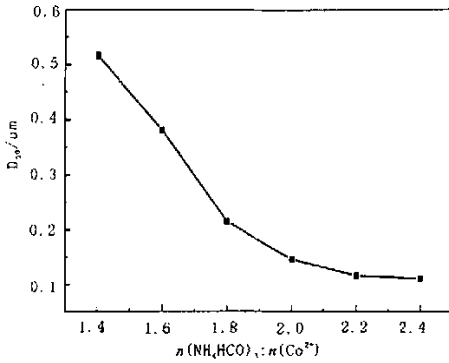


图1  $n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) : n(\text{Co}^{2+})$ 对粒度的影响

Fig.1 Effect of particle size on  $n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) : n(\text{Co}^{2+})$

$\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  沉淀,避免了颗粒逐步长大.另一方面,前驱物  $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  表面吸附的铵盐  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,在高于  $240^\circ\text{C}$  下,前驱物与铵盐都达到分解温度,迅速(爆炸性地)裂解,分解放出的气体也有利于阻止超微粉粒子间的团聚和生长.然而,沉淀剂用量的增加,制备超细  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的成本也将进一步增加,同时还会引入一些杂质元素,这对制备高纯的超细粉体是不利的.因此,选  $n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) : n(\text{Co}^{2+})$  摩尔比例(2~2.2) : 1 为宜.

2.1.2 表面活性剂用量及种类的影响

表面活性剂的用量及种类对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粒度的影响如图2所示.随着表面活性剂用量的增大, $\text{Co}_3\text{O}_4$  粒度呈下降趋势.与正丁醇  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  相比,高分子聚合物 polymer-2000 具有较大的分子量,因此具有

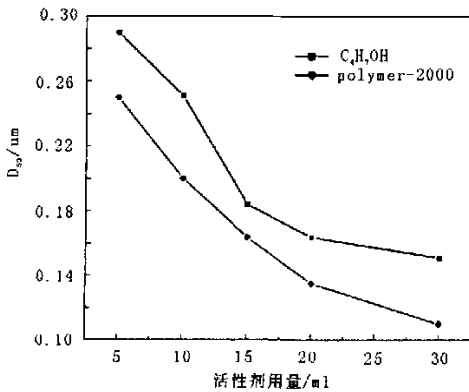


图2 表面活性剂用量对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粒度的影响

Fig.2 Effect of usage of surfactant on particle size of  $\text{Co}_3\text{O}_4$

较大的位阻效应,在分散沉淀颗粒方面效果要好于正丁醇( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ).在溶液中加入 30 mL polymer-2000 时, $D_{50}$  粒度为  $0.12 \mu\text{m}$ .加入一定量表面活性剂后溶液粘度增大,在沉淀过程中可起到阻止颗粒继续长大的作用.但加入过量的高分子表面活性剂时会使沉淀过滤比较困难,因此本次试验选用 polymer-2000 使用量 30 mL 为宜.

2.2  $\text{Co}_3\text{O}_4$  透射电镜形貌分析及粒度分布

根据上述的控制条件所制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  TEM 图如图3所示, $\text{Co}_3\text{O}_4$  颗粒呈球状,粒度分布均匀,粒径在 20~100 nm 之间,平均粒径为 50 nm,最大颗粒粒径为 100 nm 左右,无明显团聚现象.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粒

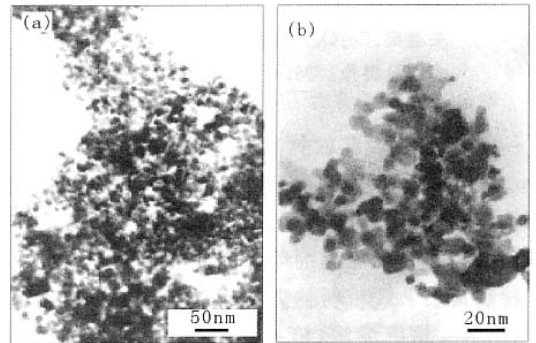


图3  $\text{Co}_3\text{O}_4$  TEM 图

(a)  $\times 150000$ . (b)  $\times 200000$

Fig.3 TEM of  $\text{Co}_3\text{O}_4$

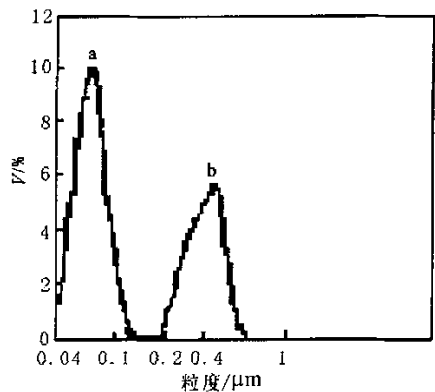


图4  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粒度分布图

Fig.4 Diagram of Particle size of  $\text{Co}_3\text{O}_4$

度分布如图4所示, $D_{50}$  为 850 nm, $D_{90}$  为 424 nm,在图4中出现的峰 b 是由测试过程中颗粒分散不好及团聚所引起的偏差.采用液相沉淀方法获得沉淀前

驱物  $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , 在合适的热分解条件下, 制备出分散性良好的超细粉体。

### 3 结 论

采用液相沉淀控制方法, 可制备出粒度分布均匀、颗粒呈球形的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉末。该方法具有实验设备简单、原料成本低、工艺流程短及操作控制方便等优点, 可进一步发展成为具有工业生产价值的金属氧化物超细粉制备技术, 推动材料科学与材料化工技术向产业化方向的发展。

### 参考文献:

- [1] 段波, 赵兴中, 李星国, 等. 超微粉制备技术的现状与展望[J]. 材料导报, 1995, 9(3): 31-34.
- [2] 李亚栋, 贺蕴普, 李龙泉. 液相法制备纳米级  $\text{Co}_3\text{O}_4$  微粉[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(4): 519-522.
- [3] 钟文彬, 杨玉玺, 张昭. 湿化学法制备四氧化三钴的研究[J]. 四川有色金属, 2000, (2): 37-41.
- [4] 陈代荣, 孟祥建. 偏钛酸作先驱物水热合成  $\text{TiO}_2$  微粉[J]. 无机化学学报, 1997, 12(1): 110-114.
- [5] 毛雅春, 冯守华. 纳米晶钛钨酸盐的水热合成的表征[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(3): 340-344.
- [6] 孙思修, 张卫民, 杨延利. 四氧化三钴纳米粉末的制备方法[P]. 中国专利: 1344682A, 2001-11-13.

## Fabrication of ultra-fine $\text{Co}_3\text{O}_4$ by a liquid-control-precipitation method

NI Hai-yong<sup>1</sup>, LU Ming-yu<sup>2</sup>, ZHOU Shao-hui<sup>1</sup>, LI Xu-bo<sup>1</sup>, DING Jian-hong<sup>1</sup>

(1. Institute of Rare Metals, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China; 2. Guangdong University of technology, Guangzhou 510090, China)

**Abstract:** A liquid-control-precipitation (LCP) method to prepare ultra-fine  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is studied in this paper. The well-dispersed and spherical ultra-fine  $\text{Co}_3\text{O}_4$  particles, average grain size 50 nm, were successfully gained by controlling precipitation concentration and surfactant. The LCP method has the advantage of simple processing and is easy to be industrialized.

**Key words:**  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; ultra-fine powder; liquid-control-precipitation