

文章编号: 1000-324X(2008)06-1205-06

高温气-固反应水解制备八面体形四氧化三钴粉末

刘志宏, 胡 雷, 刘智勇, 李启厚

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 提出了一种以 $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 高温气-固反应水解制备四氧化三钴粉末的新方法, 实验考察了反应温度、氯化钴结晶水含量及惰性分散介质的添加对产物的影响. 采用 X 射线衍射、扫描电镜、激光粒度分析对样品的物相、形貌、粒度等进行了表征. 结果表明: 制备的粉末颗粒由 {111} 晶面所包围, 呈八面体形貌, 粒度在亚微米至微米级; 反应温度越高, 产物粒子的粒径越大; 以 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备的粉末粒径分布范围较窄; 惰性分散介质的添加改善了粉末的单分散性. 简要分析了形成八面体形貌的原因及各因素对粉末形貌与粒度的影响.

关 键 词: 四氧化三钴粉末; 高温气-固反应水解法; 氯化钴; 形貌与粒度

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

Synthesis of Microsized Co_3O_4 Octahedral by High Temperature Gas-solid Hydrolysis

LIU Zhi-Hong, HU Lei, LIU Zhi-Yong, LI Qi-Hou

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

Abstract: A novel method, involving high temperature gas-solid hydrolysis, was proposed for the preparation of micro- Co_3O_4 powder. The effects of reaction temperature, crystal water content of CoCl_2 , the addition of inert dispersate on the product were investigated. The composition, morphology, and particle size of the prepared particle are characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron-microscope (SEM) and Laser particle size analysis. The results indicate that the obtained powder with octahedral crystal structure are surrounded by {111} crystal surfaces. And the size ranges from sub-micron to micron, the particle size increases with the temperature elevating, the size distribution becomes narrow when $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is employed as precursor. The addition of inert dispersate is beneficial to the monodispersity of the obtained powder. The reasons for the formation of octahedral crystal morphology and the influencing factors of the particle size and morphology are also discussed.

Key words: tricobalt tetraoxide; gas-solid hydrolysis; cobalt chloride; morphology and size

1 引言

四氧化三钴是第Ⅷ副族过渡金属氧化物, 属立方晶系, 呈正常尖晶石结构, 具有独特的电化学、催化和磁性能, 广泛应用于锂离子电池^[1,2]、催化剂^[3,4]、陶瓷^[5,6]等领域. 目前, 工业上主要采用湿法沉淀-煅烧法制备四氧化三钴粉末. 该法易于实现与掌握, 但所制备的粉末呈多孔团聚体, 成分

与物相组成均一性较差, 性能难以满足锂离子电池材料等领域的要求.

Zhao 等^[7]使用醇类有机物作溶剂, 将氯化钴溶解、烘干、煅烧制备出了具有八面体形貌, 颗粒均匀的 Co_3O_4 粉末. 韩国 Kim 等^[8]研究了喷雾热分解法制备 Co_3O_4 粉末, 并对粉末进行了后处理, 得到平均粒径为 200nm 的分散性好的 Co_3O_4 粉末. 杨

收稿日期: 2007-12-13, 收到修改稿日期: 2008-03-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50704038); 教育部博士点基金 (20060533004)

作者简介: 刘志宏 (1963-), 男, 博士, 教授. E-mail: zhliu@mail.csu.edu.cn

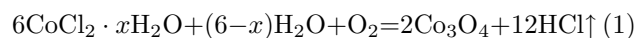
玉英等^[9]采用接枝羧基淀粉 (ISC) 吸附金属离子 (Co^{3+}), 获得非晶前驱物后进行热分解, 制备出晶粒细小、粒度分布均匀、分散性好、无团聚的 Co_3O_4 粉末. 但这些方法成本过高、工艺复杂、难以实现工业化生产. 本工作研究了一种以 $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 高温气-固反应水解制备四氧化三钴粉末的新方法.

2 实验过程

实验原料为分析纯 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (河南焦作化工三厂), 实验前, 在空气气氛下加热脱水, 控制脱水温度与时间, 制备出含不同结晶水的氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 原料^[10].

实验装置示意图如图 1. 实验步骤为: 称取 2g $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 平铺于小瓷舟内, 置小瓷舟于管式电阻炉炉管正中; 去离子水以 2mL/min 的滴速从水瓶中滴入钢管内, 受热蒸发为水蒸气, 随鼓风机送入的空气进入炉管内, 与置于小瓷舟内的 $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 接触, 发生如反应式 (1) 所示的高温气-固水解反

应, 生成四氧化三钴粉末.



制备的粉末水洗 3 次, 再用酒精洗涤 2 次, 干燥后取样分析. 采用 SEM (JSM-6360LV 日本电子公司)、XRD (Siemens D5000, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.541874\text{\AA}$) 和激光粒度 (OMEC LS-POP(III)) 分析对样品进行了表征.

3 实验结果和讨论

3.1 四氧化三钴粉末的形貌特征

$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 600°C 下反应 3h, 所得样品的 XRD 图谱及 SEM 照片分别如图 2(a)、(b) 所示. 图 2(a) 中所有衍射峰, 均归属于立方晶系 Co_3O_4 (JCPDF 卡 No.43-1003), 图谱中无其他杂相的衍射峰存在; 由图 2(b) 可见, 粉末呈正八面体形, 其形貌示意图见图 2(b) 左上角; 粉末粒度在微米级, 分布较宽.

粉末颗粒的形貌与其形成机理密切相关. 对于晶面显露、形貌具有几何对称性的粉末, 形成机理

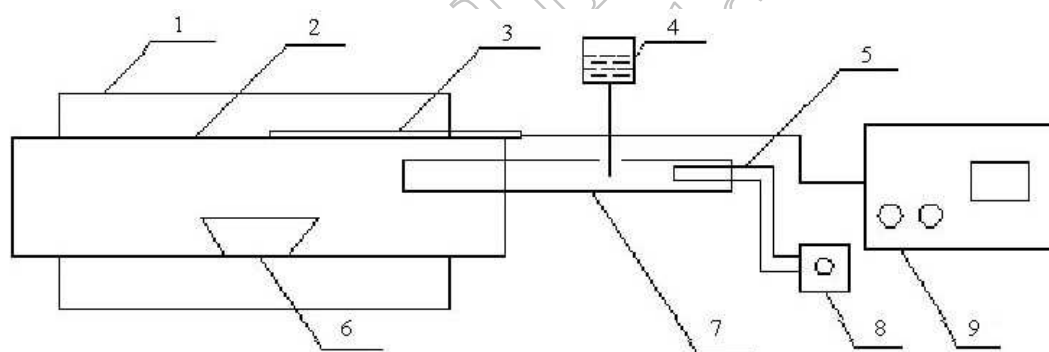


图 1 高温气-固反应水解实验装置示意图

Fig. 1 Experimental apparatus of gas-solid hydrolysis at high temperature

1. Tubular resistance furnace; 2. Furnace tube; 3. Thermocouple; 4. Flow bottle; 5. Air transmission pipe; 6. Ark; 7. Steel tube; 8. Fan; 9. Temperature controller

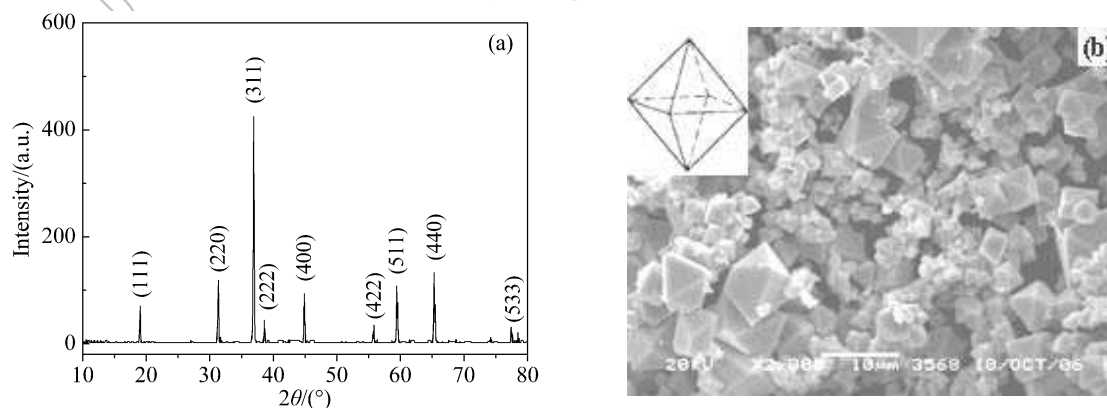


图 2 600°C 下反应 3h 所制备样品的 XRD 图谱 (a) 和 SEM 照片 (b)

Fig. 2 XRD pattern (a) and SEM image (b) of the products synthesized at 600°C for 3h

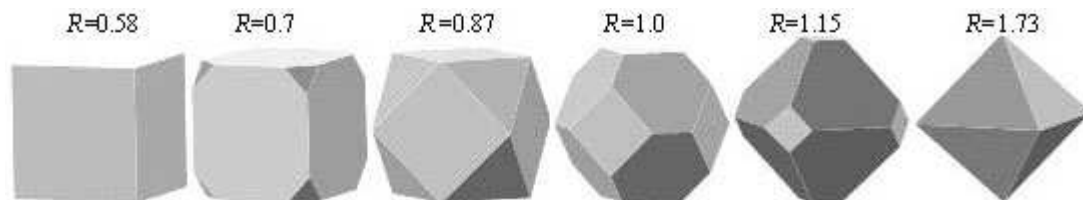


图3 立方晶系粉末颗粒沿 $\langle 100 \rangle$ 与 $\langle 111 \rangle$ 晶向生长速率比值 (R) 与颗粒形貌的关系

Fig. 3 Geometrical shapes of cubooctahedral particles as a function of the ratio of the growth rate along the $\langle 100 \rangle$ direction to that along the $\langle 111 \rangle$ direction

一般为晶核按晶体生长方式长大^[11], 其形貌由不同晶面生长速度所决定; 对立方晶系的粉末, 依据其在 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 晶向生长速度的比值 (R) 不同, 粉末颗粒呈现出不同的特征形貌, R 值为 0.58, 颗粒形貌为立方体, R 值在 1 左右时, 呈类球形, 而当 R 值增大至 1.73, 则转化为正八面体形貌, 如图 3 所示^[12]. 除 Co_3O_4 外, 许多其他金属氧化物亦属立方晶系, 如 Sb_2O_3 ^[13]、 Fe_3O_4 ^[14,15]、 Cu_2O ^[16]、 CoFe_2O_4 ^[17] 和 NiFe_2O_4 ^[18] 等, 在特定制备条件下合成的粉末, 颗粒亦呈正八面体形貌.

四氧化三钴属立方晶系, 依据制备方法与生长条件不同, 粉末颗粒可呈现立方体^[19]、棒状^[20]、八面体^[21]等多种形貌. 形成不同形貌的内在原因, 在于由物质本性及颗粒生长环境条件所决定的不同晶面间的生长速度的差别. 对立方晶系晶体, 平衡状态下 $\{100\}$ 晶面能量最低, 因此, 控制生长过程过饱和度, 使晶体在近平衡状态下长大, 能够形成由 $\{100\}$ 晶面所包围的颗粒, 形貌呈立方体^[19]. 在颗粒的生长过程中, 由于有机或无机物质在不同晶面的特性吸附, 以及晶面间形成的晶体缺陷的差别, 会改变不同晶面的生长速度, 从而形成与晶体平衡形态不同形貌的颗粒: Ke 等^[22]研究表明, 在熔盐法制备 Co_3O_4 中, Cl^- 在 $\{111\}$ 晶面的特性吸附, Co_3O_4 晶体沿 $[\bar{1}115]$ 晶向快速生长, 使得颗粒形貌呈棒状; Zhao 等^[21]研究发现, 前驱体煅烧法制备 Co_3O_4 时, 制备前驱体的溶剂会对最终粉末颗粒的形貌产生影响, 以苯甲醇为溶剂, 颗粒形貌为八面体, 而采用乙醇或己醇, 颗粒则呈非规则形貌. 本研究采用高温气-固反应水解制备的 Co_3O_4 颗粒, 具有典型的八面体形貌, 其原因可能在于反应体系中 Cl^- 在 $\{111\}$ 晶面的特性吸附, 目前尚在进一步研究中.

3.2 温度的影响

$\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在不同温度下反应 3h, 所得样品的 XRD、SEM 及粒度分析结果分别示于图 4~6.

图 4 为不同温度下制备样品的 XRD 图谱, 由

图可见, 在 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 范围内, 样品中只有 Co_3O_4 单一物相, 而当温度升高至 800°C 时, 样品中除 Co_3O_4 外, 还有 CoO 的衍射峰, 高温下 Co_3O_4 将分解为 CoO ; 对生成 Co_3O_4 反应温度的下限, 也进行了实验研究: 在 300°C 反应 10h, 原料颜色未发生变化, 提高温度至 320°C 反应 10h, 原料的颜色部分变黑, 但由于四氧化三钴含量太低, X 射线衍射仍未见 Co_3O_4 的衍射峰, 由此得出结论, 氯化钴发生高温水解反应生成 Co_3O_4 的起始温度应在 350°C 左右.

图 5 为不同温度下制备样品的 SEM 照片, 表明粉末颗粒的形貌不随温度而变化, 在实验温度范围内, 均呈八面体形; 但颗粒的粒度随气-固水解反应温度升高, 明显增大. 图 6 为不同温度下样品的粒度分析结果, 进一步定量地表明了这一点: 当温度为 400°C 时, 粉末样品的平均粒径 (D_{50}) 仅为 $2.4\mu\text{m}$, 而当温度升高至 800°C 时, 其值增大至 $11.73\mu\text{m}$. 通过反应温度的改变, 易于实现对粉末粒度的调控, 是此法的优点之一. 高温下颗粒间“聚并烧结”过程的发生, 可能是导致粉末粒度增

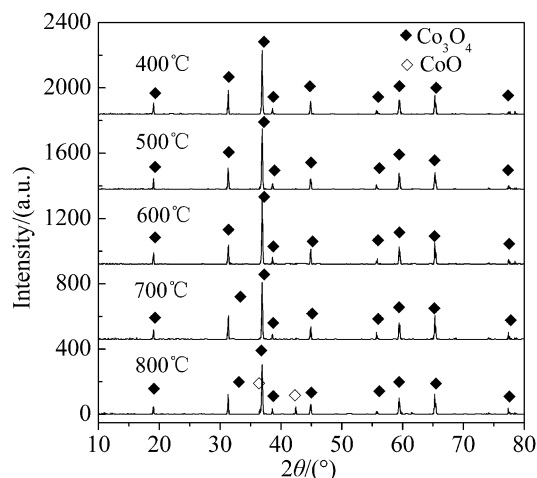


图4 不同温度下制备的 Co_3O_4 粉末样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of Co_3O_4 powders prepared at different temperatures

粗的原因, Sung 等^[23]的研究也证实了高温下烧结可使 Co_3O_4 等氧化物的晶粒度增大。

3.3 氯化钴结晶水含量的影响

通过控制脱水时间和温度, 制备了结晶水含量不同的氯化钴样品, 分别以 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCl_2 为原料, 于 600°C 下反应 3h, 制备了四氧化三钴粉末, 图 7 的 XRD 分析结果表明, 以含不同结晶水的氯化钴为原料, 水解反应得到的均为 Co_3O_4 ; 样品的 SEM 照片示于图 8. 由图 8 可见, 原料氯化钴结晶水含量对粉末的粒度及其分布影响显著. 以 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备的四氧化三钴粉末, 粒度分布很宽, 在亚微米至十数微米之间, 原因可能在于大量结晶水的存在, 使得物料

加入炉内受热后, 升温溶解在自身的结晶水中, 改变了形成 Co_3O_4 颗粒的环境与反应历程; 与以 CoCl_2 为原料相比较而言, 以 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备的 Co_3O_4 粉末粒径更为细小均一, 这是由于在固定料层的反应过程中, 与 CoCl_2 反应的水蒸气全部由料舟上部空间传递提供, 料层具有一定的厚度, 相应存在较大的传质阻力, 使得位于料层中不同厚度的 CoCl_2 反应条件不够均一, 因而不利于制备单分散性好的粉末; 而以 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料时, 高温水解反应所需要的水蒸气, 部分来源于料舟上部空间, 部分来源于氯化钴所带结晶水, 料层中各处反应条件更为一致, 因此, 得到的粉末粒度分布较窄。

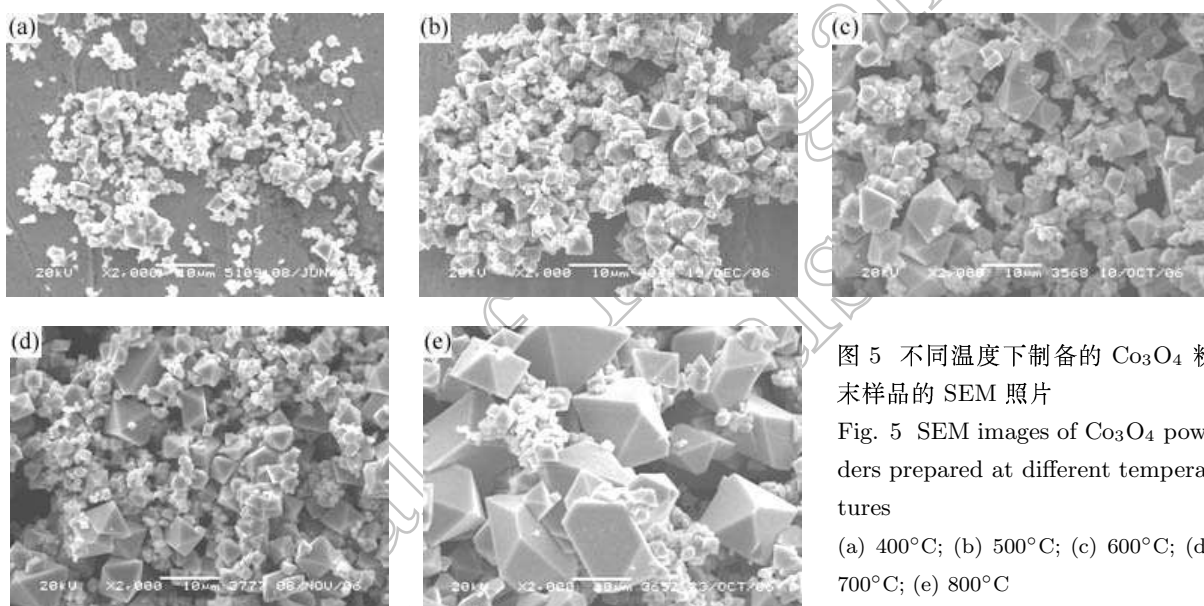


图 5 不同温度下制备的 Co_3O_4 粉末样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of Co_3O_4 powders prepared at different temperatures

(a) 400°C ; (b) 500°C ; (c) 600°C ; (d) 700°C ; (e) 800°C

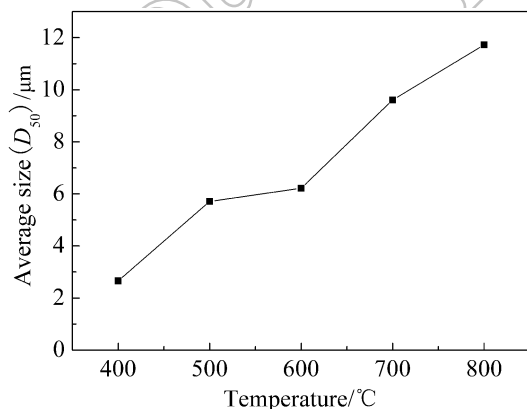


图 6 Co_3O_4 粉末样品平均粒径 (D_{50}) 随温度的变化
Fig. 6 Relationship between the average particle size (D_{50}) of Co_3O_4 powders and the synthesis temperatures

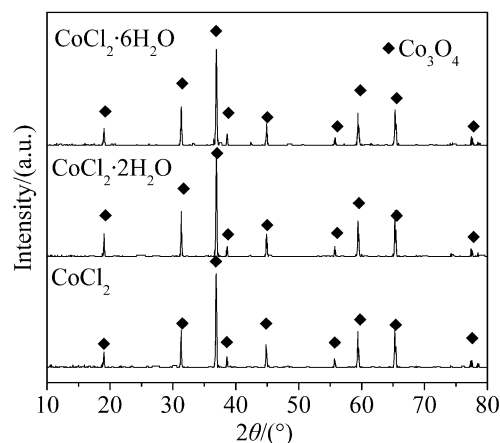


图 7 含不同结晶水的氯化钴在 600°C 下反应 3h 制备的 Co_3O_4 粉末的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of Co_3O_4 powders synthesized at 600°C for 3h using cobalt chloride containing different crystal water as precursors

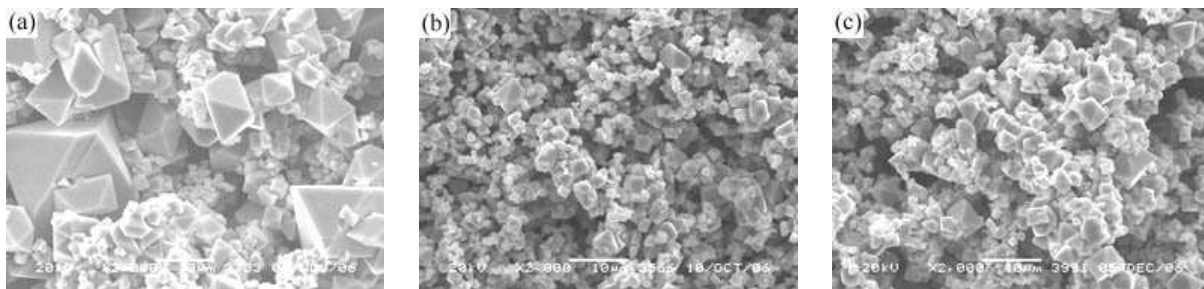


图 8 $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 于 600°C 下反应 3h 制备的 Co_3O_4 样品的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of Co_3O_4 powders synthesized at 600°C for 3h with $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ as raw materials
x value: (a) 6; (b) 2; (c) 0

3.4 料层中添加惰性分散质的影响

图 2、5 和 8 表明, 不同条件下制备的 Co_3O_4 粉末, 颗粒间均存在较为严重的粘接, 为了寻求解决这一问题的方案, 进行了在 $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 料层中, 添加惰性分散质 (无机盐) 的研究.

添加无机盐的目的在于将反应物分离隔开, 避免反应过程中颗粒间的聚集生长. 添加的无机盐要求熔点高, 水溶性好, 且不与氯化钴发生化学反应. 本实验选用氯化钠、氯化钾、硫酸钴为添加物质 (氯化钠的熔点 801°C 、氯化钾的熔点 770°C 、硫酸钴的熔点 989°C , 实验验证硫酸钴自身不发生水解), 实验步骤为: 按照质量比 (5: 1) 混合无机盐和氯化钴, 置于玛瑙研钵中研磨混合, 称取混合后的物料 2g, 在 600°C 下反应 3h. 反应产物水洗脱除无机盐, 干燥后取样分析.

图 9 的 XRD 分析结果表明, 添加以上三种惰性分散质, 样品中均有 Co_3O_4 物相, 而以氯化钠、氯化钾为添加物质时, 样品中还存在 CoO 相, 这可能是因为惰性物质的添加降低了 Co_3O_4 向 CoO 转化的温度, 使得 CoO 相在 600°C 时就出现在样品中.

图 10 为添加不同物质时样品的 SEM 照片, 由图可见, 惰性分散质的添加改善了粉末的分散性, 同时, 照片中的颗粒形貌呈现为类球形, 说明惰性分散质的添加影响了颗粒沿 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 两晶向的生长速度, 使得二者的生长速度接近相同所致.

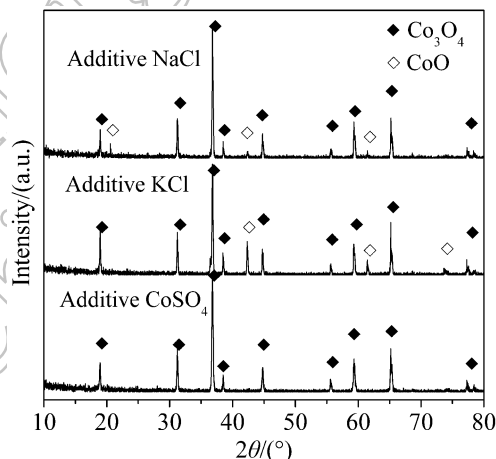


图 9 添加不同惰性分散质时制得 Co_3O_4 粉末的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of Co_3O_4 powders prepared with adding different inert dispersants

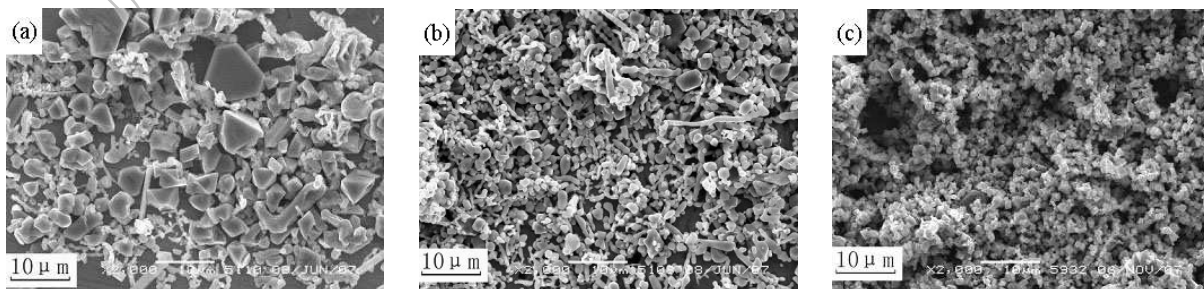


图 10 添加不同惰性分散质时制得 Co_3O_4 粉末的 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of Co_3O_4 powders prepared with adding different inert dispersants
(a) NaCl; (b) KCl; (c) CoSO_4

4 结论

提出并实验研究了一种以 $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 高温气固反应水解制备 Co_3O_4 粉末的方法, 粉末形貌为八面体形, 粒度在微米级, 分布较宽. 实验结果表明, $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 高温气固反应水解生成 Co_3O_4 粉末的温度范围为 $350\sim 750^\circ\text{C}$, 粉末粒度随反应温度升高而增大; 氯化钴结晶水含量对粉末的粒度及其分布有较大影响, 以部分脱水的氯化钴, 如 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 有利于得到粒度细小、分布均匀的粉末; 惰性分散介质(无机盐)的添加, 能减少颗粒间的粘接, 对粉末的物相、形貌与粒度均有一定的影响.

参考文献

- [1] Wang Y, Fu Z W, Qin Q Z. *Thin Solid Films*, 2003, **441** (1-2): 19-24.
- [2] Liu H C, Shiohwang Yen. *Journal of Powder Sources*, 2007, **166** (2): 478-484.
- [3] Xue L, Zhang C B, He H, et al. *Environmental*, 2007, **75** (3-4): 167-174.
- [4] Liotta L F, Carlo G Di, Pantaleo G, et al. *Catalysis Communications*, 2007, **8** (3): 299-304.
- [5] Kulawik J, Szwagierczak D. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27** (5): 2281-2286.
- [6] Gaponov A V, Glot A B, Ivon A I, et al. *Materials Science and Engineering*, 2007, **145** (1-3): 76-84.
- [7] Zhao Z W, Guo Z P, Liu H K. *Journal of Power Sources*, 2005, **147** (1-2): 264-268.
- [8] Kim Do Youp, Ju Seo Hee. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **417** (1-2): 254-258.
- [9] 杨玉英, 胡中爱, 尚秀丽, 等. 西北师范大学学报, 2005, **41** (2): 55-57.
- [10] Ribas J, Escuer A, Serra M, et al. *Thermochimica Acta*, 1986, **102** (15): 125-135.
- [11] Dieter Horn, Jens Rieger. *Chem. Int. Ed.*, 2001, **40** (4): 4330-4361.
- [12] Wang Z L. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 1153-1175.
- [13] Ma X C, Zhang Z D, Li X B, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177** (10): 3824-3829.
- [14] Liu X M, Fu S Y, Xiao H M. *Materials letters*, 2006, **60** (24): 2979-2983.
- [15] Hu C Q, Gao Z H, Yang X R, et al. *Chemical Physics Letters*, 2006, **429** (4-6): 513-517.
- [16] Zhang H G, Zhu Q S, Wang Y, et al. *Materials Letters*, 2007, **61** (23-24): 4508-4511.
- [17] Liu X M, Fu S Y, Xiao H M. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, **180** (2): 461-466.
- [18] Cheng Y, Zheng Y H, Wang Y S, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178** (7): 2394-2397.
- [19] Zhang Y G, Liu Y, Fu S Q, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **104** (1): 166-171.
- [20] Lian Suoyuan, Wang Enbo, Gao Lei, et al. *Materials Letters*, 2006, **61** (18): 3893-3896.
- [21] Zhao Z W, Guo Z P, Liu H K. *Journal of Power Sources*, 2005, **147** (1-2): 264-268.
- [22] Ke X F, Cao J M, Zheng M B, et al. *Materials Letters*, 2007, **61** (18): 3901-3903.
- [23] Sung Woo Oh, Hyun Joo Bang, Toung Chan Bae, et al. *Journal of Power Sources*, 2007, **173** (1): 502-509.