

共沉淀法制备 Co-Y₂O₃ 复合粉的热力学分析

覃德清, 唐建成, 叶楠, 卓海鸥, 师晓燕, 吴桐

(南昌大学, 江西 南昌 330031)

摘要: 为了制备球形颗粒的 Co 粉和实现在 Co 粉中添加 Y₂O₃ 的目的, 分析了共沉淀法制备 Co-Y₂O₃ 复合粉前驱体的热力学。通过对 Co²⁺-Y³⁺-NH₃-C₂O₄²⁻-H₂O 沉淀体系的热力学分析, 得到了 lg[M]_T-pH 关系图(M 为金属元素)。热力学分析表明: 增加草酸根总浓度[C]_T和铵根总浓度[N]_T会促进 Co²⁺离子的络合, 而 Y³⁺离子只受草酸根总浓度[C]_T的影响, 随着[C]_T的升高 Y³⁺离子沉淀率下降。Co²⁺离子和 Y³⁺离子沉淀的最佳 pH 值分别为 2~2.5 和 1.5~2.5。当 pH 值为 2.5 时, 由共沉淀法制备出簇球状 Co-Y₂O₃ 前驱体, 经煅烧和还原后得到球形 Co-Y₂O₃ 复合粉, 其颗粒尺寸约为 5 μm。

关键词: 共沉淀; 热力学分析; Co-Y₂O₃ 复合粉

中图分类号: TF123

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1881-06

WC-Co 硬质合金因具有高硬度和优良的耐磨性等特性而得到广泛应用^[1], Co 作为粘结剂对硬质合金的性能有重要的影响^[2]。高性能 WC-Co 硬质合金除了要求 Co 粉要有与 WC 粉相适应的粒度外, 对 Co 粉的形貌也有很高的要求。球形 Co 粉因具有优良的流动性、较高的填充密度、最低的孔隙度和相对摩擦系数, 在与 WC 混合时表现出良好的可混性, 烧结后能够得到结构更均匀的高性能硬质合金。但目前采用共沉淀草酸钴还原制备的 Co 粉呈树枝状或针状, 无法满足生产优质硬质合金的要求。研究表明^[3-11], 在 WC-Co 硬质合金中添加适量的稀土氧化物可以改善硬质合金的硬度、冲击韧性、耐磨性和抗弯强度, 从而提高硬质合金的使用寿命^[12,13]。目前, 常采用机械混合的方法在 WC-Co 粉末中添加稀土氧化物, 存在混合均匀性差的问题, 导致稀土氧化物以团聚颗粒的方式存在于 WC-Co 硬质合金的晶界处, 难以发挥其优点^[9]。研究 Co 粉的制备新工艺以得到球形 Co 粉并实现在 Co 粉中均匀添加稀土氧化物, 对改善 WC-Co 硬质合金的性能具有重要的作用。

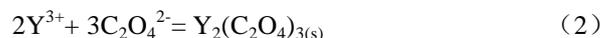
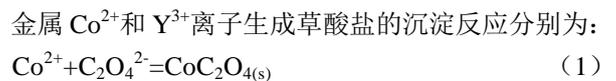
共沉淀是在沉淀剂作用下使多种金属离子发生沉淀反应, 从而制备出在分子尺度上均匀混合的复合粉。Y. Q. Fan 等^[14-17]通过对 Mⁿ⁺(Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺)-NH₃-C₂O₄²⁻-H₂O 体系和 Mⁿ⁺(Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)-NH₃-CO₃²⁻-H₂O 体系的热力学研究, 利用共沉淀法成功制备出粒度细小、成分均匀的复合粉; 并发现共沉淀的反应过程受温度、压力、浓度、pH 值等因素影响显著,

尤其是 pH 值直接影响金属离子共沉淀完全与否^[18,19]。由于稀土元素物理化学特性与过渡金属相差较大, 工艺上很难实现共沉淀。

最近, 采用共沉淀法制备出 Co-Y₂O₃ 复合粉前驱体, 经煅烧和还原后得到球形 Co-Y₂O₃ 复合粉^[20]。但目前对共沉淀法制备 Co-Y₂O₃ 复合粉前驱体的热力学还缺乏深入研究, 而从热力学角度研究沉淀体系的平衡状态, 探讨 pH 值对沉淀体系热力学平衡的影响, 揭示沉淀过程中 pH 值和反应物浓度等因素对沉淀反应的影响规律, 对提高金属沉淀率和产物品质具有十分重要的理论指导意义^[21-23]。本研究在在热力学分析的基础上, 研究 Co²⁺-Y³⁺-NH₃-C₂O₄²⁻-H₂O 沉淀体系中金属离子在溶液中的热力学平衡模型, 计算并绘制 lg[M]_T-pH 平衡图, 系统分析了溶液 pH 值及草酸根总浓度[C]_T、铵根总浓度[N]_T对平衡体系的影响, 并在热力学计算指导下进行草酸铵共沉淀制备 Co-Y₂O₃ 复合粉的研究。

1 Co²⁺-Y³⁺-NH₃-C₂O₄²⁻-H₂O 体系的热力学分析

共沉淀反应体系为 Co²⁺-Y³⁺-NH₃-C₂O₄²⁻-H₂O, 该体系可能存在的化学反应及相应的平衡常数如表 1 所示, 近似以浓度替代活度进行计算。



收稿日期: 2015-07-18

基金项目: 国家自然科学基金(50801037, 51071082, 51271090, 51364036); 教育部博士学科点专项基金(20103601110001); 教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT0730); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NECT-10-0184); 江西省高等学校科技落地计划(12056)

作者简介: 覃德清, 男, 1986 年生, 硕士, 南昌大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330031, 电话: 0791-83969559; E-mail: tangjiancheng@ncu.edu.cn

表 1 平衡方程及平衡常数
Table 1 Equilibrium equations and equilibrium constants (T=298 K)

No.	Reaction equation	logK	Ref.
1	$H_2C_2O_4=H^++HC_2O_4^-$	-1.25	[24]
2	$HC_2O_4^-=H^++C_2O_4^{2-}$	-4.27	[24]
3	$H_2O=H^++OH^-$	-14	[25]
4	$Co^{2+}+OH^-=Co(OH)^+$	4.3	[25]
5	$Co^{2+}+2OH^-=Co(OH)_2^0$	8.4	[25]
6	$Co^{2+}+3OH^-=Co(OH)_3^-$	9.7	[25]
7	$Co^{2+}+4OH^-=Co(OH)_4^{2-}$	10.2	[25]
8	$2Co^{2+}+OH^-=Co_2(OH)^{3+}$	2.7	[25]
9	$4Co^{2+}+4OH^-=Co_4(OH)_4^{4+}$	25.6	[25]
10	$Co^{2+}+2OH^-=Co(OH)_{2(s)}$	-14.9	[25]
11	$Y^{3+}+OH^-=Y(OH)^{2+}$	6.3	[25]
12	$2Y^{3+}+2OH^-=Y_2(OH)_2^{4+}$	13.8	[25]
13	$3Y^{3+}+5OH^-=Y_3(OH)_5^{4+}$	38.4	[25]
14	$Y^{3+}+3OH^-=Y(OH)_{3(s)}$	-23.2	[25]
15	$NH_3+H^+=NH_4^+$	9.24	[25]
16	$Co^{2+}+NH_3=Co(NH_3)^{2+}$	1.99	[25]
17	$Co^{2+}+2NH_3=Co(NH_3)_2^{2+}$	3.50	[25]
18	$Co^{2+}+3NH_3=Co(NH_3)_3^{2+}$	4.43	[25]
19	$Co^{2+}+4NH_3=Co(NH_3)_4^{2+}$	5.07	[25]
20	$Co^{2+}+5NH_3=Co(NH_3)_5^{2+}$	5.13	[25]
21	$Co^{2+}+6NH_3=Co(NH_3)_6^{2+}$	4.39	[25]
22	$Co^{2+}+C_2O_4^{2-}=CoC_2O_4$	4.72	[24]
23	$Co^{2+}+2C_2O_4^{2-}=Co(C_2O_4)_2^{2-}$	7.0	[24]
24	$Co^{2+}+HC_2O_4^-=Co(HC_2O_4)^+$	1.61	[24]
25	$Co^{2+}+2HC_2O_4^-=Co(HC_2O_4)_2$	2.89	[24]
26	$Co^{2+}+C_2O_4^{2-}=CoC_2O_4(s)$	7.26	[24]
27	$Y^{3+}+C_2O_4^{2-}=YC_2O_4^+$	5.46	[24]
28	$Y^{3+}+2C_2O_4^{2-}=Y(C_2O_4)_2^-$	9.29	[24]
29	$2Y^{3+}+3C_2O_4^{2-}=Y_2(C_2O_4)_{3(s)}$	28.28	[24]

2 式的平衡常数为:

$$K_1=[Co^{2+}][C_2O_4^{2-}]/[CoC_2O_4]$$

$$K_2=[Y^{3+}]^2[C_2O_4^{2-}]^3/[Y_2(C_2O_4)_3]$$

由于 CoC_2O_4 和 $Y_2(C_2O_4)_3$ 都是固体, 浓度可以看成 1, 所以溶度积用 K_{sp} 表示:

$$K_{sp1}=[Co^{2+}][C_2O_4^{2-}], K_{sp2}=[Y^{3+}]^2[C_2O_4^{2-}]^3$$

可得:

$$[Co^{2+}]_1=K_{sp1}/[C_2O_4^{2-}], [Y^{3+}]_1=K_{sp2}^{1/2}/[C_2O_4^{2-}]^{3/2}$$

同理, 金属 Co^{2+} 和 Y^{3+} 离子形成氢氧化物的反应分别为:

$$Co^{2+}+2OH^-=Co(OH)_{2(s)} \quad (3)$$

$$Y^{3+}+3OH^-=Y(OH)_{3(s)} \quad (4)$$

可得:

$$[Co^{2+}]_2=K_{sp3}/[OH^-]^2, [Y^{3+}]_2=K_{sp4}/[OH^-]^3$$

则在溶液中有:

$$[Co^{2+}]=\min\{[Co^{2+}]_1, [Co^{2+}]_2\}$$

$$=\min\{K_{sp1}/[C_2O_4^{2-}], K_{sp3}/[OH^-]^2\}$$

$$[Y^{3+}]=\min\{[Y^{3+}]_1, [Y^{3+}]_2\}$$

$$=\min\{K_{sp2}^{1/2}/[C_2O_4^{2-}]^{3/2}, K_{sp4}/[OH^-]^3\}$$

络合剂的存在会对沉淀反应的平衡产生影响, 对于金属离子的络合反应如下:

$$M+L=ML \quad [ML]=\beta_1[M][L]$$

$$M+2L=ML \quad [ML]=\beta_2[M][L]^2$$

$$\dots\dots \quad \dots\dots$$

$$M+nL=ML \quad [ML]=\beta_n[M][L]^n$$

其中 M 为金属元素, L 为络合离子或分子, n 为络合的离子或分子数, $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ 为各络合反应的平衡常数。

由于上述各离子浓度均与溶液的 pH 值相关, 假设 $C_2O_4^{2-}$ 和 NH_4^+ 的总浓度为常数, 根据游离的金属离子总浓度与 pH 值的关系, 可得 $\lg[Co]_T$ -pH 和 $\lg[Y]_T$ -pH 的关系曲线图。以 $[Co]_T, [Y]_T, [C]_T, [N]_T$ 分别表示溶液中以各种形式存在的 $Co^{2+}, Y^{3+}, C_2O_4^{2-}$ 和 NH_4^+ 的总浓度, 由离子质量守恒原理, 根据表 1 中的各反应平衡式可推导出以下方程:

$$\begin{aligned} [Co]_T &= [Co^{2+}] + [Co(OH)^+] + [Co(OH)_2] + [Co(OH)_3^-] \\ &+ [Co(OH)_4^{2-}] + 2 \times [Co_2(OH)_3^+] + 4 \times [Co_4(OH)_4^{4+}] \\ &+ [Co(NH_3)^{2+}] + [Co(NH_3)_2^{2+}] + [Co(NH_3)_3^{2+}] \\ &+ [Co(NH_3)_4^{2+}] + [Co(NH_3)_5^{2+}] + [Co(NH_3)_6^{2+}] \\ &+ [CoC_2O_4] + [Co(C_2O_4)_2^{2-}] + [Co(HC_2O_4)^+] \\ &+ [Co(HC_2O_4)_2] \\ &= [Co^{2+}] \times (1 + 10^{pH-9.7} + 10^{2pH-19.6} + 10^{3pH-32.3} + 10^{4pH-45.8} \\ &+ 2 \times 10^{pH-11.3} \times [Co^{2+}] + 4 \times 10^{4pH-30.4} \times [Co^{2+}]^3 \\ &+ 10^{1.99} \times [NH_3] + 10^{3.50} \times [NH_3]^2 + 10^{4.43} \times [NH_3]^3 \\ &+ 10^{5.07} \times [NH_3]^4 + 10^{5.13} \times [NH_3]^5 + 10^{4.39} \times [NH_3]^6 \\ &+ 10^{4.72} \times [C_2O_4^{2-}] + 10^{7.0} \times [C_2O_4^{2-}]^2 \\ &+ 10^{5.88-pH} \times [C_2O_4^{2-}] \\ &+ 10^{11.43-2pH} \times [C_2O_4^{2-}]^2) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} [Y]_T &= [Y^{3+}] + [Y(OH)^{2+}] + 2 \times [Y_2(OH)_2^{4+}] \\ &+ 3 \times [Y_3(OH)_5^{4+}] + [YC_2O_4^+] + [Y(C_2O_4)_2^-] \\ &= [Y^{3+}] + 10^{pH-7.7} \times [Y^{3+}] + 2 \times 10^{2pH-14.2} \times [Y^{3+}]^2 \\ &+ 3 \times 10^{5pH-31.6} \times [Y^{3+}]^3 + 10^{5.46} \times [Y^{3+}] \times [C_2O_4^{2-}] \\ &+ 10^{9.29} \times [Y^{3+}] \times [C_2O_4^{2-}]^2 \\ &= [Y^{3+}] \times (1 + 10^{pH-7.7} + 2 \times 10^{2pH-14.2} \times [Y^{3+}] \\ &+ 3 \times 10^{5pH-31.6} \times [Y^{3+}]^2 + 10^{5.46} \times [C_2O_4^{2-}] \\ &+ 10^{9.29} \times [C_2O_4^{2-}]^2) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 [N]_T = & [NH_3] + [NH_4^+] + [Co(NH_3)^{2+}] + 2 \times [Co(NH_3)_2^{2+}] \\
 & + 3 \times [Co(NH_3)_3^{2+}] + 4 \times [Co(NH_3)_4^{2+}] + 5 \times [Co(NH_3)_5^{2+}] \\
 & + 6 \times [Co(NH_3)_6^{2+}] = [NH_3](1 + 10^{9.27-pH} + 10^{1.99} \times [Co^{2+}] \\
 & + 2 \times 10^{3.50} \times [Co^{2+}][NH_3] + 3 \times 10^{4.43} \times [Co^{2+}][NH_3]^2 \\
 & + 4 \times 10^{5.07} \times [Co^{2+}][NH_3]^3 + 5 \times 10^{5.13} \times [Co^{2+}][NH_3]^4 \\
 & + 6 \times 10^{4.39} \times [Co^{2+}][NH_3]) \quad (7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [C]_T = & [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] + [CoC_2O_4] \\
 & + 2 \times [Co(C_2O_4)_2^{2-}] + [Co(HC_2O_4)^+] + 2 \times [Co(HC_2O_4)_2] \\
 & + [YC_2O_4^+] + 2 \times [Y(C_2O_4)_2] \\
 = & [C_2O_4^{2-}](1 + 10^{4.27-pH} + 10^{5.54-2pH} + 10^{4.72} \times [Co^{2+}] \\
 & + 2 \times 10^{7.0} \times [Co^{2+}][C_2O_4^{2-}] + 10^{5.88-pH} [Co^{2+}] \\
 & + 2 \times 10^{11.43-2pH} [Co^{2+}][C_2O_4^{2-}] + 10^{5.46} [Y^{3+}] \\
 & + 10^{9.29} [Y^{3+}][C_2O_4^{2-}]) \quad (8)
 \end{aligned}$$

其中：

$$[Y^{3+}] = \min\{10^{18.8-3pH}, 10^{-14.14}/[C_2O_4^{2-}]^{3/2}\} \quad (9)$$

$$[Co^{2+}] = \min\{10^{13.1-2pH}, 10^{-7.26}/[C_2O_4^{2-}]\} \quad (10)$$

实际共沉淀过程中，溶液的[C]_T和[N]_T是可控制的。设定体系[C]_T、[N]_T为某一定值，由方程(5)~(10)可得共沉淀体系lg[M]_T-pH的关系曲线图。通过控制[C]_T一定，改变[N]_T，可得氨根加入量对Co²⁺、Y³⁺离子沉淀完全时的pH值范围的影响；同理，通过控制[N]_T一定，改变[C]_T，可得草酸根加入量对Co²⁺、Y³⁺离子沉淀完全时的pH值范围的影响。

2 Co²⁺和Y³⁺离子共沉淀的影响因素分析

设定[C]_T=0.2 mol/L，不同[N]_T条件下计算溶液[Co]_T得到lg[Co]_T-pH的关系曲线图如图1所示；同理，[N]_T=0.2 mol/L时不同[C]_T条件下计算溶液[Co]_T得到的lg[Co]_T-pH的曲线图如图2所示。由式(6)可知铵根浓度对[Y]_T没有影响，在不同[C]_T条件下计算溶液中的[Y]_T，得到lg[Y]_T-pH的曲线图如图3所示。

由图1和图2可知，在Co²⁺-NH₃-C₂O₄²⁻-H₂O体系中，当pH<7时，溶液中[Co]_T随着pH值的升高呈先减小后增加的变化趋势，在pH=2.0附近[Co]_T存在一个极小值。由于溶液中的草酸根既是沉淀剂又是络合剂，酸性条件下草酸铵电离生成的C₂O₄²⁻与Co²⁺发生沉淀反应，降低[Co]_T，同时HC₂O₄⁻和C₂O₄²⁻又会与Co²⁺发生络合反应而增加[Co]_T，沉淀和络合反应的竞争关系决定体系[Co]_T。当pH<2时，pH值的增加有利于促进C₂O₄²⁻与Co²⁺的沉淀反应，随着pH值上升溶液中Co²⁺沉淀量增加，[Co]_T降低；而当2<pH<7时，pH值增大则更有利于HC₂O₄⁻和C₂O₄²⁻与Co²⁺的络合反应，此时随pH上升溶液[Co]_T升高。

当7<pH<10时，溶液中[NH₃]随着pH值升高而增加，促进了Co²⁺与NH₃发生络合反应，钴氨络合离子

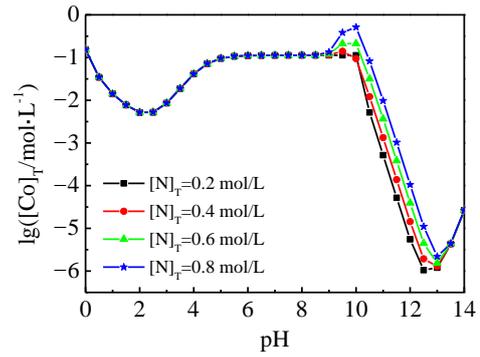


图1 [C]_T=0.2 mol/L，不同铵根浓度lg[Co]_T-pH的关系
Fig.1 Relation curves of the logarithm and pH value of the total concentration of cobalt with [C]_T=0.2 mol/L and different concentrations of oxalic acid

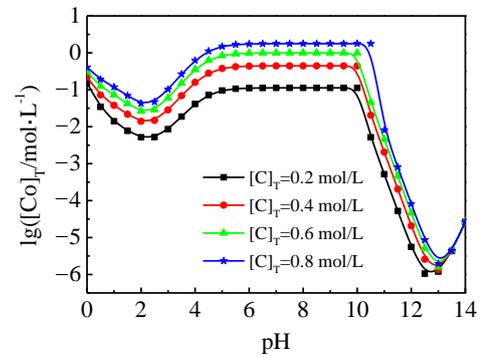


图2 [N]_T=0.2 mol/L，不同草酸根浓度lg[Co]_T-pH的关系
Fig.2 Relation curves of the logarithm and pH value of the total concentration of cobalt with [N]_T=0.2 mol/L and different concentrations of oxalic acid

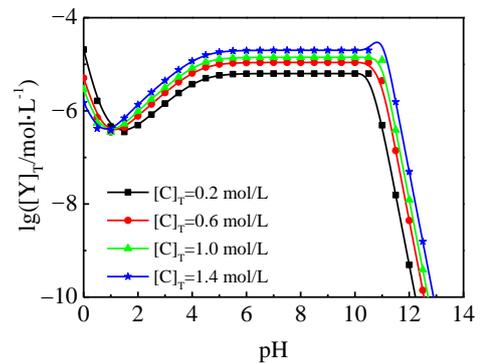


图3 不同草酸根浓度lg[Y]_T-pH的关系
Fig.3 Relation curves of the logarithm and pH value of the total concentration of yttrium with different concentrations of oxalic acid

的总浓度增加，因此溶液中钴离子的总浓度[Co]_T随pH

升高而增加。当 $10 < \text{pH} < 14$ 时, 溶液中 $[\text{OH}^-]$ 随 pH 升高而显著增加, 与 Co^{2+} 发生沉淀反应形成 $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$, 导致 $[\text{Co}]_T$ 随 pH 升高而迅速降低, 并在 $\text{pH}=13$ 附近达到最小值; 而随着 pH 值的继续上升, 溶液中过多的 OH^- 又会与 Co^{2+} 发生络合反应, 形成络合物 ($\text{Co}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2^0$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3^+$ 和 $\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$), 此时 $[\text{Co}]_T$ 又会随 pH 的升高而缓慢上升。

此外, 从图 1 还可以看出, 当 $\text{pH} < 9$ 时, 不同铵根浓度对 $[\text{Co}]_T$ 几乎没有影响; 而当 $9 < \text{pH} < 14$ 时, $[\text{Co}]_T$ 随铵根总浓度 $[\text{N}]_T$ 的升高而增加, 表明 $[\text{N}]_T$ 增加更有利于铵根与钴离子的络合。由图 2 可知, $[\text{Co}]_T$ 随着草酸根总浓度 $[\text{C}]_T$ 的增加而增加, 这是由于提高 $[\text{C}]_T$ 会促进 HC_2O_4^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 Co^{2+} 发生络合反应。

由图 3 可知, 与 $\text{Co}^{2+}-\text{NH}_3-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系相似, 在 $\text{Y}^{3+}-\text{NH}_3-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中, 当 $\text{pH} < 7$ 时 $[\text{Y}]_T$ 随 pH 值上升呈先减小后增加的变化规律, 在 pH 值为 1.8 附近达到极小值。对 Y^{3+} 离子草酸根也既是沉淀剂又是络合剂, 当 $\text{pH} < 1.8$ 时, pH 值的增加有利于促进 Y^{3+} 的沉淀, 而当 $1.8 < \text{pH} < 7$ 时, pH 值的增加则更有利于促进 Y^{3+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的络合, 因此 $[\text{Y}]_T$ 随 pH 值的变化呈现出与 $[\text{Co}]_T$ 类似的规律, 并在 $\text{pH}=1.8$ 时出现极小值。当 $7 < \text{pH} < 10$ 时曲线趋于平稳, $[\text{Y}]_T$ 随 pH 值上升没有明显变化, 这是由于此 pH 范围内, 体系发生沉淀反应生成 $\text{Y}(\text{OH})_{3(s)}$ 的速度和 Y^{3+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 发生络合反应的速度相近, 两者相互抵消所致。而当 $10 < \text{pH} < 14$ 时, $[\text{Y}]_T$ 随着 pH 的升高急速下降, 这是由于此时溶液中 $[\text{OH}^-]$ 随 pH 升高而显著增加, 体系发生沉淀反应生成大量 $\text{Y}(\text{OH})_{3(s)}$ 。从图 3 还可以看出, $[\text{Y}]_T$ 随着草酸根总浓度 $[\text{C}]_T$ 的增加而增加, 说明提高 $[\text{C}]_T$ 会促进 Y^{3+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 发生络合反应。

从以上分析可知, 在酸性条件下, Co^{2+} 离子的最佳沉淀 pH 值为 2~2.5, Y^{3+} 离子的最佳沉淀 pH 值为 1.5~2.5。因此要使 Co^{2+} 和 Y^{3+} 离子都获得较高的沉淀率, pH 应该控制在 2~2.5 之间。过高的 $[\text{C}]_T$ 和 $[\text{N}]_T$ 会促进体系中金属离子发生络合反应, 因此较低的草酸根总浓度 $[\text{C}]_T$ 和铵根总浓度 $[\text{N}]_T$ 对共沉淀更加有利。

3 实验验证

在反应温度为 30 °C、 CoCl_2 和 YCl_3 的混合溶液中 CoCl_2 浓度为 0.5 mol/L、 $[\text{C}]_T$ 、 $[\text{N}]_T$ 均为 0.2 mol/L, YCl_3 与 CoCl_2 摩尔比为 0.014 的条件下, 同时加入少量的十二烷基硫酸钠作为表面活性剂, 研究不同 pH 值对 $\text{Co}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉前驱体沉淀率的影响, 结果如图 4 所示。由图可知, 产物沉淀率随溶液初始 pH 值的上升呈先增加后减少的变化趋势, 在酸性范围, 当 pH 值为 2.5 时

沉淀率达到最大值, 与上述热力学分析结果吻合。

共沉淀制备的 $\text{Co}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉前驱体其 SEM 照片如图 5 所示。从图中可以看出 $\text{Co}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉前驱体呈簇球状颗粒, 分散性良好, 团聚较少, 粒度分布均匀。

图 6 为共沉淀前驱体经煅烧氢还原产物 $\text{Co}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉的 SEM 照片。可以看出 $\text{Co}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉呈类球

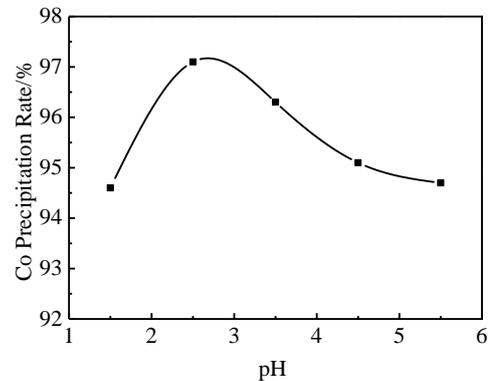


图 4 溶液初始 pH 值对产物沉淀率的影响

Fig.4 Effect of initial pH value on product precipitation rate

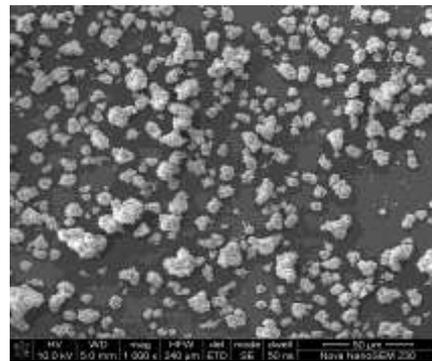


图 5 $\text{Co}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉前驱体的 SEM 照片

Fig.5 SEM image of $\text{Co}-\text{Y}_2\text{O}_3$ composite precursor powder

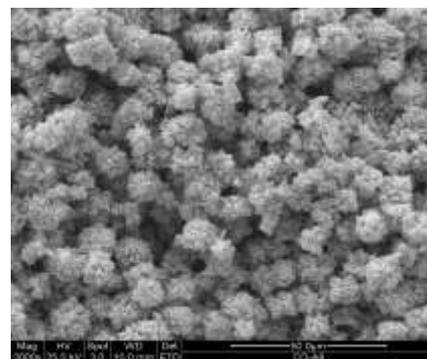


图 6 $\text{Co}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉的 SEM 照片

Fig.6 SEM image of $\text{Co}-\text{Y}_2\text{O}_3$ composite powder

形颗粒, 分散性良好, 粒度分布均匀, 颗粒大小约为 5 μm; 其形貌和传统工艺用草酸盐制备的钴粉有很大差别, 不再是针状或树枝状形貌, 这是由于添加表面活性剂和 Y₂O₃ 对形貌有一定的改善作用。对比图 5 可知, 草酸钴颗粒形貌对钴粉影响较大, 钴粉的形貌对前驱体的形貌有一定的继承性。

4 结 论

1) 随着 pH 的升高, Co²⁺和 Y³⁺离子的沉淀率均呈先减小后增加最后又迅速减小的规律, 增加草酸根总浓度[C]_T和铵根总浓度[N]_T会促进 Co²⁺离子的络合, 而 Y³⁺离子只受草酸根总浓度[C]_T的影响, 随着[C]_T的升高 Y³⁺离子沉淀率下降; pH 值在 2~2.5 之间 Co²⁺和 Y³⁺离子均能获得较高的沉淀率。

2) 在 pH 值为 2.5, [C]_T、[N]_T均为 0.2 mol/L, 反应温度 30 °C 的条件下, 制备的 Co-Y₂O₃ 复合粉形貌呈球形, 分散性良好, 团聚较少, 粒度分布均匀, 颗粒大小约为 5 μm。

3) 在热力学计算指导下, 成功制备出 Co-Y₂O₃ 复合粉, 在反应过程中溶液初始 pH 值对前驱体沉淀率的影响和热力学分析吻合, 对实验起到很好的指导作用。

参考文献 References

- [1] Chen Zhenhua(陈振华), Jiang Yong(姜 勇), Chen Ding(陈 鼎) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(10): 2394
- [2] Li Wei(李 维), Zhao Qinsheng(赵秦生), Wu Enxi(吴恩熙). *Materials Science and Engineering of Power Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 1997, 2(3): 234
- [3] Liu B, Zhang Y, Ouyang S. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2000, 62(1): 35
- [4] Liu S, Huang Z L, Liu G et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2006, 24(6): 461
- [5] Liu W, Zhong W, Wu X et al. *Journal of Crystal Growth*[J], 2005, 284(3): 446
- [6] Liu Y, Zhu Y, Zhang Y et al. *J Mater Chem*[J], 1997, 7(5): 787
- [7] Sha L. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(3): 528
- [8] Wang F, Gu H, Zhang Z. *Materials Research Bulletin*[J], 2003, 38(2): 347
- [9] Xu C, Ai X, Huang C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2001, 19(3): 159
- [10] Yuan Y B Y, Feng H. *Powder Metal Tech*[J], 1995, 13(1): 88
- [11] Yurii Lokhov A S T F, Mikhail Bredikhin. *Mendeleev Communications*[J], 1992, 2(1): 10
- [12] Yong Zhihua(雍志华), Wang Shiyuan(汪仕元), Wang Zhenning(王振宁) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(2): 40
- [13] Pan Qifang(潘启芳). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1993, 22(4): 35
- [14] Fan Y Q, Zhang C F, Zhan J et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18(2): 454
- [15] He Xianda(何显达), Guo Xueyi(郭学益), Li Ping(李 平) et al. *Hydrometallurgy of China*(湿法冶金)[J], 2005, 24(3): 150
- [16] Peng Zhongdong(彭忠东), Li Ziqiang(李自强). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 1999, 14(5): 733
- [17] Su Jitao(苏继桃), Su Yuchang(苏玉长), Lai Zhiguang(赖智广) et al. *Journal of the Chinese Ceramics Society*(硅酸盐学报)[J], 2006, 34(6): 695
- [18] Cai Jinhong(蔡进红), Dai Jianqing(代建清), Zhou Xiaobing(周小兵). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2008, 24(12): 1943
- [19] Li Zhaiyuan(李在元), Gu Huimin(顾惠敏), Zhai Yuchun(翟玉春). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(3): 460
- [20] Qin Deqing(覃德清), Tang Jiancheng(唐建成), Ye Nan(叶楠) et al. *Materials Science and Engineering of Power Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2014, 19(3): 433
- [21] Ju S H, Tang M T, Yang S H. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(1): 203
- [22] Ju S H, Tang M T, Yang S H et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2005, 15(6): 1414
- [23] Zhou Xiaobing(周小兵), Dai Jianqing(代建清), Cai Jinhong(蔡进红). *Journal of the Chinese Ceramics Society*(硅酸盐学报)[J], 2009, 37(1): 23
- [24] Martell A E, Smith R M. *Other Organic Ligands*[M]. USA: Springer, 1977: 92
- [25] Martell A E, Smith R M. *Inorganic Complexes*[M]. USA: Springe, 1976: 1

Thermodynamic Analysis of Co-Y₂O₃ Composite Powders Prepared by Coprecipitation

Qin Deqing, Tang Jiancheng, Ye Nan, Zhuo Haiou, Shi Xiaoyan, Wu Tong

(Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: In order to prepare spherical particles of cobalt powders and to add Y₂O₃ into cobalt powders, the thermodynamics of the precursor of Co-Y₂O₃ composite powders by coprecipitation was analyzed. The lg[M]_T-pH diagram was obtained by analyzing the thermodynamics of Co²⁺-Y³⁺-NH₃-C₂O₄²⁻-H₂O precipitation system. It is shown that the complexation of Co²⁺ ions is promoted by increasing the total concentration of oxalic acid root [C]_T and ammonium root [N]_T. The precipitation rate of Y³⁺ ion is only influenced by the total concentration of oxalic acid root [C]_T, which declines with the increase of [C]_T. The optimum pH values for the precipitation of Co²⁺ and Y³⁺ are 2~2.5 and 1.5~2.5, respectively. The precursor of Co-Y₂O₃ composite powders was prepared by coprecipitation with the pH value of 2.5. The shape of the precursor composite powders is cluster ball with good dispersion. The spherical Co-Y₂O₃ composite powders with uniform size distribution are obtained whose mean particle size is about 5 μm.

Key words: coprecipitation; thermodynamic analysis; Co-Y₂O₃ composite powders

Corresponding author: Tang Jiancheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China, Tel: 0086-791-83969559, E-mail: tangjiancheng@ncu.edu.cn