

# Research on the Process of the Pyrolytic Decomposition of $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the Air

Xiao-ming Fu\*, Zai-zhi Yang, Zhao-wen Liu

The 3<sup>rd</sup> Department of Suqian College, Suqian 223800, P. R. China

\*Email: xmfu@sqc.edu.cn

**Abstract:** The pyrolysates of  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were investigated by TG-DSC and laser granulometry. The results showed that there are three stages in the process of the pyrolytic decomposition of  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in the air. The crystal water in  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was lost from 150°C to 250°C.  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  was oxidized into  $\text{Co}_3\text{O}_4$  from 250°C to 300°C.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  was turned into  $\text{CoO}$  from 910°C to 950°C. At the same time, the influence of temperature on the particle size of the decomposition was most from 280.8°C to 950.0°C. The influence of temperature on the particle size of the decomposition was more from 217.1°C to 280.8°C. The influence of temperature on the particle size of the decomposition wasn't obvious from the room temperature to 217.1°C.

**Keywords:**  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; pyrolytic decomposition; TG-DSC; particle size distribution

## 二水草酸钴在空气中热分解过程的研究

傅小明\*, 杨在志, 刘照文

宿迁学院三系, 宿迁, 中国, 223800

\*Email: xmfu@sqc.edu.cn

**摘要:** 通过 TG-DSC 和激光粒度分析仪对二水草酸钴在空气中热分解过程进行分析, 研究结果表明: 二水草酸钴在空气中的热分解过程经历了三个阶段, 在 150°C 至 250°C 之间二水草酸钴失去结晶水; 从 250°C 至 300°C 之间  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  被氧化为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 从 910°C 至 950°C 之间  $\text{Co}_3\text{O}_4$  转变为  $\text{CoO}$ 。与此同时, 二水草酸钴在空气中热分解制备氧化钴过程中, 在 280.8°C 至 950.0°C 之间, 二水草酸钴在空气中热分解产物的粒径变化最大; 在 217.1°C 至 280.8°C 之间, 二水草酸钴在空气中热分解产物的粒径变化次之; 在室温至 217.1°C 之间, 二水草酸钴在空气中热分解产物的粒径变化不明显。

**关键词:** 二水草酸钴; 热分解; 热重差热; 粒径分布

### 1 引言

草酸钴是制备氧化钴及钴粉的重要原料, 广泛应用于磁性材料、电池材料及超硬材料等领域<sup>[1, 2]</sup>。以草酸钴为原料制备各种钴氧化物和钴粉都要经过热分解反应, 热分解过程除受草酸钴本身性质影响外, 还受反应气氛、反应温度等外界环境的影响<sup>[3-6]</sup>。

目前, 草酸钴的热分解行为研究主要集中在草酸钴热分解条件对其分解产物的影响上。但是, 对草酸钴煅烧过程对氧化钴粉粒径的影响研究很少<sup>[7]</sup>。所以, 很有必要对这一过程进行研究, 从而更加有效地控制氧化钴粉的粒径, 制备出所需粒径的氧化钴粉, 以及为制备所需粒径的钴粉提供原料保障。

本研究以二水草酸钴为原料, 以二水草酸钴的热重差热分析为依据, 通过对二水草酸钴在空气中不同温度

基金项目: 宿迁学院高级人才启动基金 (SQCGJ2010002)。

下分解产物的粒径分布进行研究。

### 2 实验

#### 2.1 实验原料

实验所用二水草酸钴的分子式为  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 其纯度为化学纯, 含量大于 98.0%。

#### 2.2 实验设备

SRJX-2.5-13 型单管炉, 炉管尺寸为  $\Phi 25 \times 180\text{mm}$ , 额定功率为 2.5kW, 额定电压为 220V, 额定最高温度为 1300°C。XMT 数显控温仪, 其精度为 0.1°C。

#### 2.3 实验方法

(1) 二水草酸钴在空气中以 10°C/min 的速度升到 950.0°C 进行热重差热分析。

(2) 对差热分析的每个拐点以 10°C/min 的速度升温到拐点的温度, 并保温 10min, 然后利用激光粒度分析仪分别对每个拐点产物进行粒度分布分析。

## 2.4 检测设备

- (1) STA499C 型差热分析仪。
- (2) BT-9300H 型激光粒度分析仪。

## 3 结果与讨论

### 3.1 二水草酸钴在空气中热分解的 TG-DSC 分析

二水草酸钴在空气中热分解的 TG-DSC 分析曲线如图 1 所示。其分解过程及相关数据见表 1。

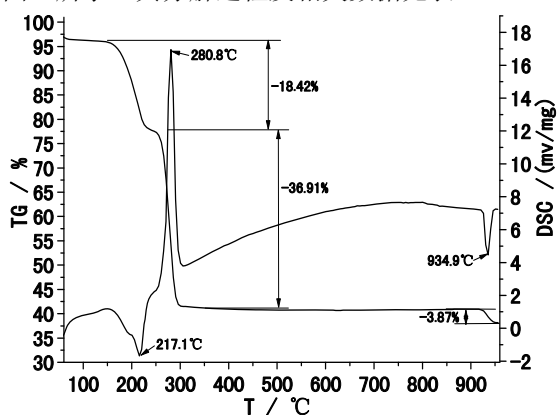


Figure 1. The curve of TG and DSC of  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  from the room temperature to 950.0°C at the rate of 10°C/min in the air

图 1. 二水草酸钴在空气中以 10°C/min 升到 950.0°C 的热重差热分析曲线

Table 1. The data of the weight loss of the pyrolytic decomposition of  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in the air  
表 1. 二水草酸钴在空气中热分解的失重数据

温度/°C	热分解过程	失重率/%	
		实际	理论
150~250	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	18.42	19.67
250~300	$3\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{CO}_2$	36.91	36.43
910~950	$2\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{CoO} + \text{O}_2$	3.87	2.91

由图 1 和表 1 可知, 二水草酸钴在空气中热分解时有三次, 失重温度范围为 150~250°C、250~300°C 和 910~950°C, 其失重率分别为 18.42%、36.91% 和 3.87%。按照热力学分析所得的理论失重率与实际失重率基本一致。其差热分析表明: 在 217.1°C 有个吸热峰, 这是由于二水草酸钴在失去吸附水和结晶水而引起的; 在 280.8°C 有个很强的放热峰, 说明此时  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  分解和氧化生成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  有个较长的热稳定区, 直到

910°C 左右再次发生分解, 由  $\text{Co}_3\text{O}_4$  变成  $\text{CoO}$ , 所对应的吸热峰在 934.9°C。这与文献<sup>[8]</sup>研究的结果相一致。

### 3.2 二水草酸钴在空气中热分解产物的粒径分析

二水草酸钴在空气中 217.1°C 下热分解产物的粒径分布如表 2。从表 2 可以看出, 在 217.1°C 时二水草酸钴热分解产物的粒径主要集中在 4~11μm 之间, 其百分含量为 90.15%, 而在 1~4μm 之间的百分含量为 7.66%, 在 11~12μm 之间的百分含量为 1.79%, 在小于 1μm 的百分含量仅有 0.40%。这表明二水草酸钴在 217.1°C 附近热分解产物的粒径分布范围比较窄, 但是, 小于 1μm 的颗粒很少。

Table 2. The particle size distribution of the pyrolysates of  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  from the room temperature to 217.1°C at the rate of 10°C/min in the air

表 2. 二水草酸钴在空气中以 10°C/min 的速度从室温升到 217.1°C 时热分解产物的粒径分布

颗粒尺寸百分含量		颗粒尺寸百分含量		颗粒尺寸百分含量	
/μm	/%	/μm	/%	/μm	/%
<1	0.40	≤4~5	7.69	8~9	14.52
≤1~2	1.34	5~6	8.86	9~10	11.88
2~3	4.79	6~7	11.85	10~11	6.72
3~4	1.53	7~8	28.63	≤11~12	1.79

二水草酸钴在空气中 280.8°C 下热分解产物的粒径分布如表 3。

Table 3. The particle size distribution of the pyrolysates of  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  from the room temperature to 280.8°C at the rate of 10°C/min in the air

表 3. 二水草酸钴在空气中以 10°C/min 的速度从室温升到 280.8°C 时热分解产物的粒径分布

颗粒尺寸百分含量		颗粒尺寸百分含量		颗粒尺寸百分含量	
/μm	/%	/μm	/%	/μm	/%
<5	4.61	8~9	6.31	12~13	12.24
≤5~6	6.59	9~10	8.65	13~15	8.89
6~7	8.07	10~11	11.75	15~17	4.56
7~8	13.81	11~12	13.37	≤17~19	1.15

从表 3 可以看出, 在 280.8°C 时二水草酸钴热分解产物的粒径主要集中在 5~17μm 之间, 其百分含量为 94.24%, 而在 5~6μm 之间的百分含量为 6.59%, 在 17~19μm 之间的百分含量为 1.15%, 在小于 5μm 的百分含量仅有 4.61%。与表 2 分析结果相比较, 此时二水草酸钴热分解产物的粒径分布范围略有所扩大化, 其粒径略有所变粗。

二水草酸钴在空气中 950.0℃下热分解产物的粒径分布如表 4。从表 4 可以看出,在 950.0℃时二水草酸钴热分解产物的粒径主要集中在 11~49μm 之间,其百分含量为 93.64%,而在 5~11μm 之间的百分含量为 3.87%,在 49~55μm 之间的百分含量为 1.31%,在小于 5μm 的百分含量仅有 1.18%。与表 3 分析结果相比较,此时二水草酸钴热分解产物的粒径分布范围明显地扩大化,其粒径显著地变粗。

**Table 4. The particle size distribution of the pyrolysates of CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O from the room temperature to 950.0℃ at the rate of 10℃/min in the air**

**表 4. 二水草酸钴在空气中以 10℃/min 的速度从室温升到 950.0℃时热分解产物的粒径分布**

颗粒尺寸 百分含量		颗粒尺寸 百分含量		颗粒尺寸 百分含量	
/ μm	/%	/ μm	/%	/ μm	/%
<5	1.18	12~13	5.16	29~32	10.35
≤5~6	0.79	13~15	4.32	32~36	10.12
6~7	0.24	15~17	2.41	36~40	10.05
7~8	0.46	17~19	1.75	40~44	8.50
8~9	0.62	19~21	3.57	44~49	4.85
9~10	0.76	21~23	6.55	≤49~55	1.31
10~11	1.00	23~26	10.42		
≤11~12	4.53	26~29	11.06		

从上述分析可以得出,在 280.8℃至 934.9℃之间,二水草酸钴在空气中热分解产物的粒径变化最大;在 217.1℃至 280.8℃之间,二水草酸钴在空气中热分解产物的粒径变化次之;在室温至 217.1℃之间,二水草酸钴在空气中热分解产物的粒径变化不明显。因此,为了制备出不同粒径的氧化钴,可以分段性地控制二水草酸钴的热分解条件。

#### 4 结论

(1)二水草酸钴在空气中的热分解过程经历了三个阶段:在 150℃至 250℃之间二水草酸钴失去结晶水;从 250℃至 300℃之间 CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 被氧化为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;从 910℃至 950℃之间 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 转变为 CoO。

(2)二水草酸钴在空气中热分解制备 CoO 过程中,在 280.8℃至 934.9℃之间,二水草酸钴在空气中热分解产物的粒径变化最大;在 217.1℃至 280.8℃之间,二水草酸钴在空气中热分解产物的粒径变化次之;在室温至 217.1℃之间,二水草酸钴在空气中热分解产物的粒径变化不明显。因此,为了制备出不同粒径的氧化钴,可以分段性地控制二水草酸钴的热分解条件。

#### References (参考文献)

- [1] Chunfa Liao, Yong Liang, Huihuang Chen. Preparation and characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by thermal decomposition from cobalt oxalate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(12): 2131-2136.  
廖春发, 梁勇, 陈辉煌. 由草酸钴热分解制备 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及其物性表征[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14 (12): 2131-2136.
- [2] Tiejun Chen, Guanzhou Qiu, Deqing Zhu. Valence variation and oxidation kinetics of vanadium during vanadium-bearing stone coal roasting[J]. *Engineering of Mining and Metallurgy*, 2008, 28(3): 64-67.  
陈铁军, 邱冠周, 朱德庆. 石煤提钒焙烧过程钒的价态变化及氧化动力学[J]. 矿冶工程, 2008, 28 (3): 64-67.
- [3] Liwei Huang, Chunlei Yin. The effect of temperature on the decomposition of cobalt oxalate[J]. *Nonferrous Metals (Smelting)*, 2006, 5: 48-52.  
黄利伟, 尹春雷. 温度对草酸钴分解过程的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006, 5: 48-52.
- [4] Liwei Huang. Study of effecting factors on cobalt oxalate decomposition and the size of cobalt powder[J]. *Nonferrous Metals(Smelting)*, 2007, 1: 41-45.  
黄利伟. 影响草酸钴分解速度及钴粉粒度的因素[J]. 有色金属(冶炼部分), 2007, 1: 41-45.
- [5] Sadanandam R, Fonseca M F, Srikant K, et al. Production of high purity cobalt oxalate from spent ammonia cracker catalyst [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 91 (1): 28-34.
- [6] Majumdar S, Sharma I G, Bidaye A C, et al. A study on isothermal kinetics of thermal decomposition of cobalt oxalate to cobalt [J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 473 (1): 45-49.
- [7] Yang Y P, Liu R S, Huang K L, et al. Preparation and electrochemical performance of nanosized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> via hydrothermal method[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17 (6): 1334-1338.
- [8] Qinghua Tian, Xueyi Guo, Jun Li. Thermodynamic analysis and thermal decomposition behavior of cobalt oxalate [J]. *Engineering of Mining and Metallurgy*, 2009, 29(4): 67-69.  
田庆华, 郭学益, 李钧. 草酸钴热分解行为及其热力学分析[J]. 矿冶工程, 2009, 29 (4): 67-69.