

New Method of the Preparation of Coarse-Grained Cobalt Powder

Xiao-ming Fu*, Zai-zhi Yang, Jun Fan

The 3rd Department of Suqian College, Suqian 223800, P. R. China

*Email: xmfu@sqc.edu.cn

Abstract: Cobalt powder is prepared with $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the argon gas. Cobalt oxide is oxidized with cobalt powder in the air, and cobalt powder is reduced with cobalt oxide in the hydrogen gas (Rate of purity: 99.99%, dew point: -40°C). Cobalt powder is oxidized into cobalt oxide in the air again. The samples are characterized with the laser particle size distribution measuring instrument. The results show that coarse-grained cobalt powder is obtained through the third circulatory oxidation and the third reduction. The percentage of the particle size distribution of coarse-grained cobalt powder is 77.66% between $9\mu\text{m}$ and $15\mu\text{m}$.

Keywords: $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; heat decomposition; circulatory oxidization-reduction; coarse-grained cobalt powder

制备粗颗粒钴粉新方法的研究

傅小明*, 杨在志, 范 钧

宿迁学院三系, 宿迁, 中国, 223800

*Email: xmfu@sqc.edu.cn

摘 要: 以二水草酸钴为原料, 通过二水草酸钴在氩气中热分解为金属钴粉, 此金属钴粉在空气中氧化为氧化钴, 然后在纯度为 99.999%、露点小于 -40°C 的氢气中进行还原, 还原的钴粉在空气中再被氧化为氧化钴, 如此反复进行。然后利用激光粒度分析仪对试样进行分析, 结果表明: 经过循环循环三次还原和三次氧化, 制备出了粒径分布在 $9\sim 15\mu\text{m}$ 之间占 77.66% 的粗颗粒钴粉。

关键词: 二水草酸钴; 热分解; 循环氧化还原; 粗颗粒钴粉

1 引言

钴在硬质合金、催化剂、电子器件、特种工具、磁性材料、电池、贮氢合金电极以及特种涂层等领域中有着极为重要的应用^[1,2]。

目前, 国内外生产钴粉的粒径一般集中的 $1\sim 3\mu\text{m}$ 之间。 $1.0\mu\text{m}$ 以下和 $3.0\mu\text{m}$ 以上的钴粉生产较少^[3]。虽然国内外专家学者对 $1.0\mu\text{m}$ 以下钴粉的研究比较多, 但是其研究成果基本上还处于实验阶段, 很难规模化生产。而对 $3.0\mu\text{m}$ 以上研究得比较少。是由于制备粗颗粒的钴粉很困难。此外, 对钴粉的粒径评价一般采用的是它的平均粒径 (即费氏粒度), 而忽略了对钴粉粒径分布情况进行评价。因此, 不仅要关注钴粉的平均粒径, 更重要的是要关注钴粉粒径的分布情

况。所以, 如何制备出粒径分布相对均匀的粗颗粒钴粉成为了个非常值得研究的课题。

本文将二水草酸钴在氩气中热分解为金属钴粉, 然后利用循环氧化还原法 (即将金属钴粉氧化为氧化钴粉, 将此氧化钴粉还原为金属钴粉, 然后如此循环进行) 对制备粗颗粒金属钴粉进行了研究。

2 实验

2.1 实验原料

(1) 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) 纯度为 99.999% 的氢气, 露点小于 -40°C 。

2.2 实验设备

SRJX-2.5-13 型单管炉, 炉管尺寸为 $\Phi 25 \times 180\text{mm}$,

基金项目: 宿迁学院高级人才启动基金 (SQCGJ2010002)。

额定功率为 2.5kW, 额定电压为 220V, 额定最高温度为 1300℃。XMT 数显控温仪, 其精度为 0.1℃。

2.3 实验方法

(1) 二水草酸钴在氩气中以 10℃/min 的速度升到 500.0℃ 进行热重差热分析。

(2) 二水草酸钴在氩气中 450.0℃ 下保温 15min 进行热分解获得金属钴粉。

(3) 将(2)所获得的金属钴粉在空气中 500.0℃ 下保温 15min 氧化制备出氧化钴。

(4) 将(3)所获得的氧化钴在氢气中 480.0℃ 下保温 10min 还原为金属钴粉。

(5) 反复重复(3)和(4)的工艺参数进行实验。

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 二水草酸钴在氩气中的热分解行为分析

二水草酸钴在氩气中的 TG-DSC 热分解曲线如图 1 所示。由图 1 可知, 二水草酸钴在氩气中的热分解过程及相关数据如表 1。

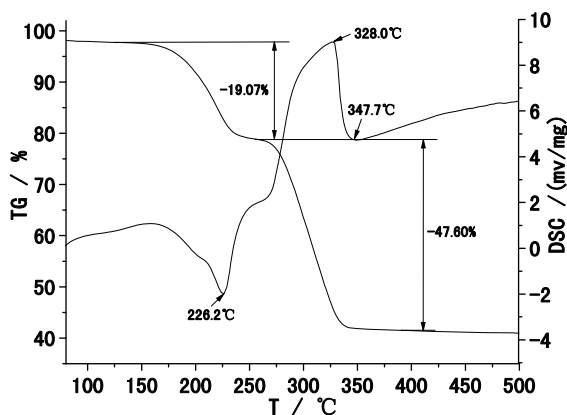


Figure 1. The curve of TG-DSC of $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the room temperature to 500℃ at the rate of 10℃/min in the argon gas

图 1. 二水草酸钴在氩气中以 10℃/min 升到 500.0℃ 的 TG-DSC 分析曲线

由图 1 和表 1 可知, 二水草酸钴首先在 150~275℃ 之间失重, 总失重率约为 19.07%, 这是由样品中吸附水和结晶水的脱出引起的。相应的 DSC 分析表明, 在 226.2℃ 附近存在着较大的吸热峰, 这说明脱水过程是吸热的。随着热分解温度的升高, 二水草酸钴

在 300~450℃ 之间有较大的重量损失, 失重率达到 47.60%, 与二水草酸钴热分解生成金属钴所造成的失重率基本上相吻合^[4-6]。因此, 在氩气中二水草酸钴热分解的最终产物为金属钴。从图 1 表明, 在 328.0℃ 附近有一放热峰, 可知在氩气中二水草酸钴热分解生成金属钴的反应是放热反应。

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 argon gas

表 1. 二水草酸钴在氩气中热分解的失重数据

温度/℃	热分解过程	失重率/%	
		实际	理论
150~275	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	19.07	19.67
300~450	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Co} + 2\text{CO}_2$	47.60	48.09

3.2 二水草酸钴在氩气中热分解制备钴粉

二水草酸钴在氩气中热分解为金属钴粉的粒径分布如表 2。表 2 表明, 该金属钴粉的粒径在 9~15μm 之间占 61.09%, 而在 4~9μm 之间占 19.66%, 在 15~26μm 之间占 19.25%。可见, 二水草酸钴在氩气中热分解为金属钴粉的粒径分布较宽。

Table 2. The granularity distribution of cobalt powder prepared with $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ through heat decomposition in the argon gas

表 2. 二水草酸钴在氩气中热分解为 CoO 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	/ %
4~5	1.52	≤9~10	9.27	≤15~17	6.33
5~6	4.41	10~11	13.15	17~19	5.00
6~7	4.39	11~12	15.46	19~21	4.39
7~8	4.33	12~13	13.65	21~23	2.75
8~9	5.01	13~15	9.56	23~26	0.78

3.3 第一次还原

二水草酸钴在氩气中热分解的金属钴粉氧化为氧化钴粉后在氢气中第一次还原为金属钴粉的粒径分布如表 3。表 3 表明, 此金属钴粉的粒径在 9~15μm 之间占 66.89%, 而在 4~9μm 之间占 18.87%, 在 15~26μm 之间占 14.24%。

3.4 第二次还原

第一次被还原的金属钴粉在空气中氧化为氧化钴后在氢气中第二次还原为金属钴粉的粒径分布如表

4. 表 4 表明, 该金属钴粉的粒径在 10~17 μm 之间占 71.22%, 而在 5~10 μm 之间占 18.10%, 在 17~26 μm 之间占 10.68%。可见, 在氢气中第二次还原为金属钴粉的粒径分布也趋于集中化。

Table 3. The granularity distribution of cobalt powder prepared with cobalt oxide through the first deoxidation in the hydrogen gas
表 3. 在氢气中第一次被还原为钴粉的粒径分布

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	/ %
4~5	1.79	≤9~10	9.60	≤15~17	5.63
5~6	5.26	10~11	14.66	17~19	3.67
6~7	4.99	11~12	17.03	19~21	2.80
7~8	2.64	12~13	15.06	21~23	1.67
8~9	4.19	13~15	10.54	23~26	0.47

Table 4. The granularity distribution of cobalt powder prepared with cobalt oxide through the second deoxidation in the hydrogen gas
表 4. 在氢气中第二次被还原为钴粉的粒径分布

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	/ %
5~6	1.58	≤10~11	10.75	≤17~19	5.08
6~7	3.30	11~12	15.48	19~21	2.72
7~8	4.15	12~13	18.43	21~23	1.69
8~9	3.59	13~15	16.18	23~26	1.19
9~10	5.48	15~17	10.38		

3.5 第三次还原

第二次被还原的金属钴粉在空气中氧化为氧化钴后在氢气中第三次还原为金属钴粉的粒径分布如表 5。表 5 表明, 该金属钴粉的粒径在 9~15 μm 之间占 77.66%, 而在 5~9 μm 之间占 19.03%, 在 15~17 μm 之间占 3.31%。这说明在氢气中第三次还原为金属钴粉的粒径分布明显地趋于集中化。

根据氧化-还原沉积长大机理^[7]可知, 氧化钴在还原过程中和还原的钴粉在氧化过程中的相关反应几乎是同步进行的, 虽然第一次氧化的氧化钴粒径分布范围较宽, 并且氧化钴的粒径较粗大, 但是, 经过三次循环氧化还原后, 钴粉的粒径逐渐趋于均匀化, 粗大颗粒明显地减少。最后制备出了粒径分布在 9~15 μm 之间占 77.66%的粗颗粒钴粉。

Table 5. The granularity distribution of cobalt powder prepared with cobalt oxide through the third deoxidation in the hydrogen gas

表 5. 在氢气中第三次被还原为钴粉的粒径分布

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	/ %
5~6	2.06	≤9~10	11.90	13~15	11.82
6~7	4.71	10~11	16.14	≤15~17	3.31
7~8	5.89	11~12	19.20		
8~9	6.37	12~13	18.60		

4 结论

通过二水草酸钴在氩气中热分解为金属钴粉, 对金属钴粉进行氧化, 再对氧化钴还原的钴粉进行循环三次还原和三次氧化, 制备出了粒径分布在 9~15 μm 之间占 77.66%的粗颗粒钴粉。

References (参考文献)

- [1] Zhanfeng Wang, Chongling Luo, Fei Chen. Progress on the preparation of ultrafine cobalt powder[J]. *Cemented Carbide*, 2008, 25(1): 63-66.
王占锋, 罗崇玲, 陈 飞. 超细钴粉制备工艺的研究进展[J]. 硬质合金, 2008, 25 (1): 63-66.
- [2] Zhenyong Luo, Zhihong Liu. Preparation and application of superfine cobalt powder[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2008, 18(2): 40-45.
罗振勇, 刘志宏. 金属钴粉的制备及应用[J]. 粉末冶金工业, 2008, 18 (2): 40-45.
- [3] Guang Ma, Xiaoliang Sun, Jing Zhen, *et al.* China' development, application and preparation of cobalt powder[J]. *Rare Metals Letters*, 2008, 27(11): 6-10.
马 光, 孙晓亮, 郑 晶, 等. 钴粉的制备、应用及我国的发展现状[J]. 稀有金属快报, 2008, 27 (11): 6-10.
- [4] Smith R M, Martell A E. Critical Stability Constants [M]. New York: Plenum Press, 1979.
- [5] Yingjiao Liang, Mingchuan Che. Date handbook of inorganic substances thermodynamics[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.
梁英教, 车萌昌. 无机物热力学计算数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- [6] 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.
- [7] Peiyun Huang. Principle of Powder Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997.
黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.