

化学共沉淀法制备纳米级 CoTiO_3 粉末^{*}

杨小明^① 彭子飞^②

(^①华侨大学国际经济系, 泉州 362011; ^②中国科学院固体物理所, 合肥 230031)

摘要 传统制备 CoTiO_3 的高温煅烧法具能耗高、颗粒长大得不到纳米级粉体的缺点。采用化学共沉淀法制备出的纳米级 CoTiO_3 粉末, 粒径最小 25 nm, 并可随退火温度不同得到相应的值。这种制备纳米级 CoTiO_3 粉体的方法在国内外未见报道。

关键词 制备, CoTiO_3 粉末, 退火

分类号 O 614. 812. 06

CoTiO_3 是一种重要的 ABO_3 结构的化合物, 既可作脱硫催化剂, 又是一种很好的表面涂层材料调色剂。传统制备 CoTiO_3 的方法是将 CoO 和 TiO_2 在高温下煅烧生成。此法不仅能耗高, 而且会因长时间高温烧结造成颗粒长大而得不到纳米级粉体^[1]。因此, 采用合理的工艺流程制备高纯度纳米级且粒径均匀的产品即成为研究的重要课题。本文以 H_2TiO_3 , H_2O_2 , NH_3 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 用化学共沉淀法对纳米级 CoTiO_3 的制备进行研究, 制备的 CoTiO_3 粉体最小粒径 25 nm, 并随退火温度不同可得到相应粒径。这种制备纳米级 CoTiO_3 粉体的方法, 目前国内外尚未见到报道。

1 实验部分

1.1 主要仪器

X 射线粉末衍射仪 (PW-1700CW), 透射电子显微镜 (TEM-200CX)。

1.2 实验方法

将 252 mL 30% H_2O_2 , 47 mL 25% 氨水和 30.8 g H_2TiO_3 置于 1 000 mL 烧杯中, 在冰浴条件下反应, 磁力搅拌器搅拌, 90 min 后得到桔黄澄清液备用。

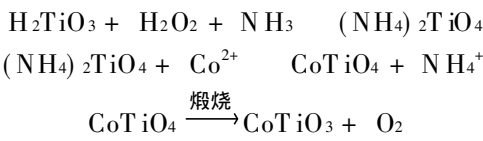
称取 87 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 使 Co^{2+} 的摩尔数略过上述 H_2TiO_3 中 Ti^{4+} 的摩尔数。将 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解于水, 加入稍许过量的氨水, 使 Co^{2+} 完全转化为 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 溶液。

把 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 溶液滴加到上述桔黄澄清液中, 反应较为剧烈, 并有灰褐色沉淀。将沉淀抽滤, 用去离子水洗涤至无 Co^{2+} 为止。将洗涤干净的沉淀物置于烘箱中烘干, 烘干温度为 80。将烘干的沉淀物分成三份煅烧, 煅烧温度分别为 500, 600 和 700。煅烧时间为 60 min。将煅烧后得到的产物进行 XRD 和透射电镜分析。

2 结果与讨论

本文采用 H_2TiO_3 为钛源, 是因为其化学活性高, 容易与 H_2O_2 , NH_3 起反应. 比较实验发现, 金红石相的 TiO_2 不与 H_2O_2 , NH_3 起反应, 只有用 TiCl_4 溶液水解生成的锐钛矿的 TiO_2 才与 H_2O_2 , NH_3 起反应, 但反应时间是 H_2TiO_3 的 5 倍以上.

由于 pH 不同时 H_2O_2 与 Ti^{4+} 反应生成不同的钛化合物, 在中性和碱性条件下可生成钛的过氧化物. 因此, 本法的反应过程可以表示为



通过比较实验, 确定 H_2TiO_3 , H_2O_2 和 NH_3 的最佳摩尔比为 1 : 8 : 2. H_2O_2 和 NH_3 的量太少, H_2TiO_3 不易溶解. H_2O_2 和 NH_3 的量过多, 则下步反应太剧烈. 比较实验发现, 如果在桔黄色的 $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_4$ 溶液中直接加入 Co^{2+} , 反应过于剧烈, 致反应物冲出反应容器, 即使在冰盐水中也无法控制——因为大量的 Co^{2+} 会对 H_2O_2 的分解起催化作用. 以 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 的形式加入 Co^{2+} , 整个溶液体系始终保持少量的 Co^{2+} 与 $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_4$ 反应, 同时 H_2O_2 的分解受 Co^{2+} 的影响减弱, 整个反应就会较为缓和地进行.

沉淀过程中颗粒的大小, 主要是由成核速率与核增长速率决定的. 由于后者较前者更容易受到温度的影响, 因此本反应选择在冰浴的条件下进行. 另外, 在生成沉淀过程中伴随有气体生成, 而溶液中气泡的生成会在一定程度上阻止核的增长, 这也是用此种方法制备纳米级 CoTiO_3 的原因之一^[1].

图 1~3 分别为 500 , 600 和 700 煅烧成的 CoTiO_3 粉末的透射电镜照片, 其粒径如表 1 所示. 表 1 说明 CoTiO_3 粒径随着煅烧温度的升高而长大.



图 1 500 下煅烧成的 CoTiO_3 粉末
的透射电镜照片

图 2 600 下煅烧成的 CoTiO_3 粉末
的透射电镜照片

在 XRD 分析中, 图 4 为纳米 CoTiO_3 的 X-射线 相图(强度为 P , 任意单位). 它与 CoTiO_3 的 29-516 ASTM 卡比较峰位完全一致, 物相单一. CoTiO_3 所含杂质的质量分数如表 2 所示.



图 3 700 °C 下煅烧成的 CoTiO_3 粉末的透射电镜照片

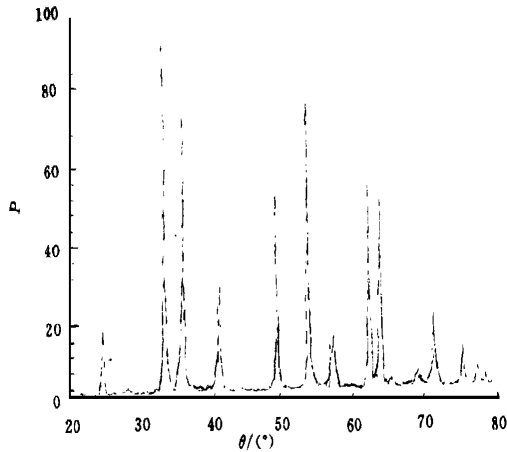


图 4 CoTiO_3 纳米级粉末的 X-射线衍射图

参 考 文 献

1 Zu Yong, Lei Yanyin. Development and prospects for new products of titanium white and titanium series. Chemical World, 1992, 33(2): 49~53

2 Zheng Zhong. Introduction to colloid science. Beijing: Higher Educ. Press, 1989. 13~48

Preparing Nano- CoTiO_3 Powder by Coprecipitation

Yang Xiaoming^① Peng Zifei^②

(^① Dept. of Intern. Econ., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou;

^② Inst. of Solid-State Phys., Chinese Academy of Sciences, 230031, Hefei)

Abstract Conventionally, CoTiO_3 was prepared by high-temperature calcination, which brings forth powder of large grain size at the cost of high energy consumption. The authors adopt the method of chemical coprecipitation to prepare nanometre sized CoTiO_3 powder. The powder of 25 nm as minimum grain size has been obtained; and along with the variation of annealing temperature, the powder of varying grain size can be obtained correspondingly. The present work is creative; no precedent has been found in the reports at home and abroad.

Keywords preparation, CoTiO_3 powder, annealing