

功能材料

# 液相沉淀-煅烧法制备大粒径球形四氧化三钴

刘人生<sup>1</sup>, 王丽平<sup>2\*</sup>, 秦鸣飞<sup>1</sup>, 田礼平<sup>1</sup>, 杨幼平<sup>3</sup>

(1. 浙江华友钴业股份有限公司, 浙江 桐乡 314500; 2. 电子科技大学 材料与能源学院, 四川 成都 610054; 3. 中南大学 化学与化工学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 以硫酸钴为原料, 碳酸氢铵为沉淀剂, 采用液相沉淀法合成了大粒径球形碳酸钴, 考察了不同晶种量、pH 和硫酸钴溶液流量对碳酸钴形貌、粒度分布、振实密度和硫元素质量分数的影响, 并探究了碳酸钴的生长机理。通过分步煅烧, 并设置不同升温时间使碳酸钴热分解, 得出优化四氧化三钴理化指标的煅烧条件。结果表明, 当晶种量为 2 kg, pH 在 7.2~7.5, 硫酸钴溶液流量为 500 mL/h 时, 采用分段式热分解碳酸钴, 各温区按统一时间 (60 min) 升温, 所得四氧化三钴形貌为球形, 中值粒径为 16.52  $\mu\text{m}$ , 振实密度达 2.26  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

**关键词:** 四氧化三钴; 微米颗粒; 碳酸钴; 热分解; 液相沉淀; 功能材料

中图分类号: O614.81+2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2019)02-0206-06

## Synthesis of Spherical $\text{Co}_3\text{O}_4$ with Large-size via Liquid Phase Precipitation-calcination Method

LIU Ren-sheng<sup>1</sup>, WANG Li-ping<sup>2\*</sup>, QIN Ming-fei<sup>1</sup>, TIAN Li-ping<sup>1</sup>, YANG You-ping<sup>3</sup>

(1. Zhejiang Huayou Cobalt Co. Ltd., Tongxiang 314500, Zhejiang, China; 2. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, Sichuan, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

**Abstract:** The spherical  $\text{CoCO}_3$  precursor was prepared by precipitation method using cobalt sulfate as cobalt source and ammonium bicarbonate as precipitating agent. The influences of dosage of seed crystal, pH value, and flow rate of cobalt sulfate solution on the morphology, particle size distribution, tap density and sulfur mass fraction of  $\text{CoCO}_3$  were investigated. Meanwhile, the growth mechanism of  $\text{CoCO}_3$  was studied.  $\text{CoCO}_3$  precursor was calcined at different heating-up time in order to optimize the physical and chemical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . The results showed that the spherical  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with 16.52  $\mu\text{m}$  in median particle diameter and 2.26  $\text{g}/\text{cm}^3$  tap density could be obtained when the dosage of seed crystal was 2 kg, the pH value was 7.2~7.5, the flow rate of cobalt sulfate solution was 500 mL/h, and the thermal decomposition of precursor was carried out by staged heating, with 60 min heating-up time for each stage.

**Key words:** cobalt oxide; micro size particle; cobalt carbonate; thermal decomposition; liquid phase precipitation; functional materials

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (51502032)

随着手机、笔记本电脑和数码相机等电子产品用小型锂电池技术的发展, 钴酸锂正极材料已经向高电压和高压实密度方向改进。而四氧化三钴作为生产锂离子正极材料钴酸锂的重要原材料, 对提升钴酸锂的性能有重要影响。许多国内外正极材料企

业将研究重心转移至具有高振实密度的大粒径球形四氧化三钴上, 如三星、COSMO、湖南杉杉等公司。新型大粒径四氧化三钴原料应满足以下要求: (1) 中值粒径 ( $D_{50}$ )  $\geq 15 \mu\text{m}$ , 且粒度分布窄, 可用粒度峰宽 (QD) 来衡量, 用粒度分布曲线中累积分布为

收稿日期: 2018-04-08; 定用日期: 2018-10-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180245

基金项目: 国家自然科学基金 (51502032)

作者简介: 刘人生 (1977—), 男, 工程师, 硕士。联系人: 王丽平 (1984—), 女, 副教授, 电话: 028-83208612, E-mail: lipingwang@uestc.edu.cn。

90%时最大颗粒的等效直径 ( $D_{90}$ ) 和累积分布为 10% 时最大颗粒的等效直径 ( $D_{10}$ ) 的数学公式计算, 即  $QD=(D_{90}-D_{10})/(D_{10}+D_{90})\leq 0.3$ ; (2) 电镜显示无小颗粒, 无开裂和破碎; (3) 振实密度 (TD)  $\geq 2.2 \text{ g/cm}^3$ 。

目前, 制备四氧化三钴的方法有电化学法<sup>[1]</sup>、金属有机骨架热解法<sup>[2]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[3]</sup>、水热法<sup>[4-6]</sup>、电热法<sup>[7]</sup>、固相反应法<sup>[8]</sup>、模板法<sup>[9]</sup>等。近年来报道较多的是沉淀-热分解法, 采用碳酸钴<sup>[10-12]</sup>、草酸钴<sup>[13]</sup>、氢氧化钴<sup>[14]</sup>等作前驱体制得的四氧化三钴形貌差异较大。四氧化三钴作为锂电池负极材料使用, 粒径和形貌对其电性能影响大<sup>[15]</sup>, 纳米级四氧化三钴的电化学性能优于微米级; 立方体状四氧化三钴的电化学性能优于其他形貌。然而, 上述制备方法大多聚焦在研究制备纳米颗粒, 鲜见对于  $D_{50} \geq 15 \mu\text{m}$  的大粒径球形四氧化三钴的报道。用作高压实密度钴酸锂正极材料的关键原料, 大粒径球形四氧化三钴的颗粒均匀性和开裂等问题一直未能有效解决。

基于此, 本文采用碳酸钴沉淀-热分解法, 以粒径为 9.0~9.5  $\mu\text{m}$  的碳酸钴为晶种, 经过多次循环投料, 使碳酸钴粒径生长至 20~22  $\mu\text{m}$ 。由于热处理温度对产物形貌和结晶度会产生影响<sup>[16]</sup>, 考察了升温条件对碳酸钴热分解的影响, 探索出了制备大粒径球形四氧化三钴的优化条件。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

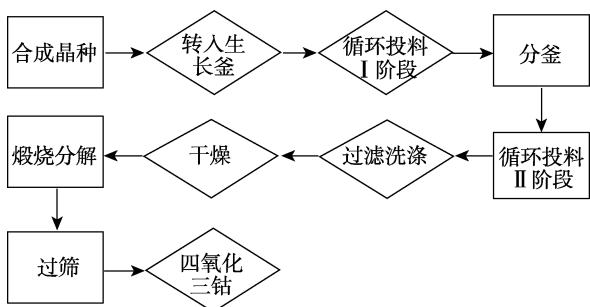
硫酸钴, 工业级, 衢州华友钴新材料有限公司; 碳酸氢铵, 工业级, 浙江丰登化工股份有限公司。

KYKY-EM3200 型扫描电子显微镜, 北京中科公司; MS2000 型激光粒度仪, 英国 Malvern 公司; 3H-2000-A 型全自动氮吸附比表面积测定仪, 北京贝士德公司; FZS4-4B 型振实密度仪, 北京钢研院; TG-DSC1 型热分析仪, 瑞士 Mettler 公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司。

### 1.2 步骤

#### 1.2.1 大粒径四氧化三钴制备流程

大粒径四氧化三钴制备流程如下所示:



#### 1.2.2 碳酸钴晶种制备

向 10 L 推进式玻璃反应釜中加入 1.5 L 纯水, 开启搅拌, 转速为 270 r/min, 升温至 52  $^{\circ}\text{C}$ , 同时启动蠕动泵加入钴离子质量浓度为 120 g/L 的硫酸钴溶液和质量浓度为 225 g/L 的碳酸氢铵溶液, 硫酸钴和碳酸氢铵溶液的流量分别为 700 mL/h 和 1623 mL/h, 硫酸钴溶液加入体积至 300 mL 时, 停止加料, 继续搅拌 30 min 后升温至 45  $^{\circ}\text{C}$ , 再次启动加料, 此时硫酸钴和碳酸氢铵溶液流量分别为 600 mL/h 和 1067 mL/h, 每 1 h 取 50 mL 浆料, 放滤纸上过滤, 用药勺取少量滤纸上的固体放入装有 800 mL 水的 1 L 烧杯中, 开启搅拌和超声 (搅拌速度 2200 r/min, 超声强度 10 Hz, 时间为 2 min), 用激光粒度仪监测粒度, 当碳酸钴粒径生长至 9.0~9.5  $\mu\text{m}$  时, 停止加料, 将物料放出, 过滤掉母液 (母液集中处理, 采用蒸发浓缩结晶得到硫酸铵固体), 收集碳酸钴滤饼湿料。碳酸钴晶种制备完成。

#### 1.2.3 大粒径碳酸钴制备

称取 2 kg 碳酸钴湿料, 作为晶种转入 10 L 框式玻璃反应釜中, 加入 3.0 L 纯水, 开启搅拌, 转速设为 65 r/min, 升温至 42  $^{\circ}\text{C}$ , 同时启动蠕动泵加入硫酸钴溶液 (钴离子质量浓度为 120 g/L) 和碳酸氢铵溶液 (225 g/L), 硫酸钴与碳酸氢铵溶液流量分别为 500 mL/h 和 1026 mL/h, 每 1 h 取样测 pH, 固定硫酸钴溶液流量不变, 通过调碳酸氢铵溶液流量控制 pH=7.2~7.5。当硫酸钴溶液加入体积为 1500 mL 时, 停止加料, 关闭搅拌, 待固液分层后, 抽取上清液至反应釜刻度线 5 L 位置。开启搅拌, 按上述合成条件开启下一次加料。晶体生长阶段经历投料、静置分层、抽上清液、继续加硫酸钴和碳酸氢铵溶液的循环投料过程。当粒径达到 15~16  $\mu\text{m}$  时, 反应釜里的晶种量较多, 碳酸钴粒径生长速度较慢。此时需要分釜, 分出一部分物料, 减少晶种量, 然后继续进行循环投料, 让碳酸钴颗粒快速长大。每 2 h 取样监测粒度, 当碳酸钴粒径达到 20~22  $\mu\text{m}$  时, 将物料过滤, 滤饼用纯水淋洗 3 次, 然后放入烘箱中于 105  $^{\circ}\text{C}$  干燥 8 h, 得到大粒径球形碳酸钴。

#### 1.2.4 大粒径球形四氧化三钴制备

每次取上述制备的碳酸钴烘干样 300 g, 装入陶瓷匣钵, 在箱式电阻炉中进行一段煅烧和分段热分解。一段煅烧是将碳酸钴从室温直接升至 760  $^{\circ}\text{C}$ , 反应 4 h, 然后自然冷却至室温。分段煅烧是从室温按不同升温时间 (30、60 和 90 min) 升至 300  $^{\circ}\text{C}$ , 保温 1 h, 然后分别按 30、60 和 90 min 升至 500  $^{\circ}\text{C}$ , 保温 1 h, 接着分别按 30、60 和 90 min 升至 760  $^{\circ}\text{C}$ , 保温 4 h, 自然冷却, 得到大粒径球形四氧化三钴。

### 1.3 表征

SEM: 工作电压 25 kV。粒度测试: 搅拌速度 2200 r/min, 超声强度 10 Hz, 时间为 2 min。比表面积检测: 氮气连续流动法<sup>[17]</sup>计算比表面积。振实密度测试: 振动 3000 次。TG 分析: 温度范围为 25~900 °C, 升温速率为 10 °C/min, 空气气氛。XRD 测定: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围为 5°~80°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大粒径碳酸钴合成条件的优化

#### 2.1.1 晶种量对碳酸钴性能指标的影响

取不同质量的粒径为 9.0~9.5 μm 的碳酸钴湿料作为晶种, 放入 10 L 玻璃反应釜进行晶体主生长投料反应, 反应温度为 42 °C, 过程 pH 为 7.2~7.5, 搅拌转速为 65 r/min, 硫酸钴溶液(钴离子质量浓度为 120 g/L)流量为 500 mL/h, 晶种量分别为 1、2 和 3 kg, 实验方法同 1.2.3 小节, 考察了晶种量对碳酸钴形貌、粒度分布、小颗粒数量的影响, 结果见表 1。

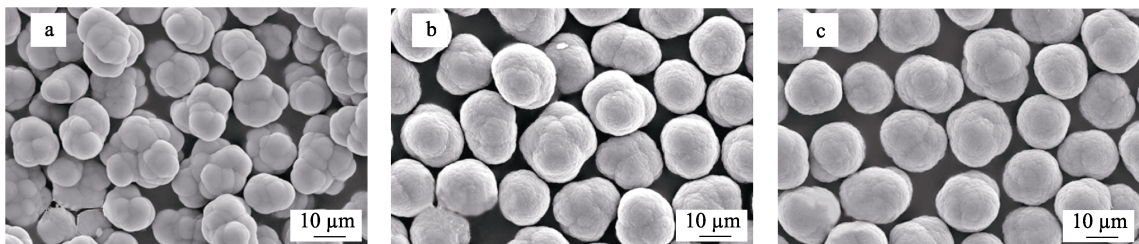
不同晶种量所得碳酸钴的 SEM 形貌见图 1。结合表 1 中碳酸钴指标对比可知, 1 kg 晶种无需分釜, 但颗粒生长速度快, 碳酸钴球形度差, 为多个小粒子聚集体, QD 最大, TD 最小, S 质量分数最低。2 kg 晶种需分釜 2 次, 形貌较好, QD 较小, S 质量分数略有升高, TD 较大; 3 kg 晶种需分釜 3 次, 形貌最好, 呈较规则球形, QD 最小, 但 S 质量分数有所升高。杂质 S 含量升高可能与碳酸钴中夹杂少量碱式硫酸钴有关。另外, S 含量高会影响后端钴酸锂正极材料的循环性能。所以, 为保证形貌、S 质量分数及合成效率, 适宜的晶种量为 2 kg。

表 1 不同晶种量对碳酸钴性能的影响

Table 1 Influence of seed crystal dosage on the CoCO<sub>3</sub> synthesis

晶种量/kg	投料次数/次	$D_{50}$ <sup>①</sup> /μm	QD <sup>②</sup>	TD <sup>③</sup> /(g/cm <sup>3</sup> )	w(S)/%
1	14	21.91	0.312	1.81	0.0039
2	26	21.94	0.299	1.92	0.0053
3	38	21.85	0.296	1.94	0.0067

注: ①中值粒径; ②粒度分布峰宽; ③振实密度。



a—1 kg; b—2 kg; c—3 kg

图 1 不同晶种量所得碳酸钴的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM images of CoCO<sub>3</sub> synthesized with different dosage of seed crystal

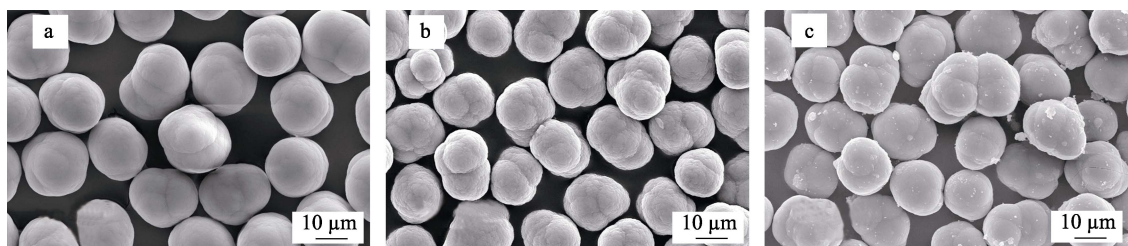
#### 2.1.2 pH 对碳酸钴性能指标的影响

取晶种量 2 kg, 温度 42 °C, 搅拌 65 r/min, 设定硫酸钴溶液流量 500 mL/h, 通过调碳酸氢铵溶液流量控制 pH, 碳酸钴合成过程中 pH 分别为 6.9~7.2、7.2~7.5 和 7.5~7.8, 实验方法同 1.2.3 小节, 考察了 pH 对碳酸钴形貌、粒度分布、小颗粒数量的影响。不同 pH 下所得碳酸钴指标和形貌分别见表 2 和图 2。

表 2 不同 pH 对碳酸钴性能指标的影响

Table 2 Influence of pH on the property index of CoCO<sub>3</sub>

pH	投料次数/次	$D_{50}$ /μm	QD	TD/(g/cm <sup>3</sup> )	w(S)/%
6.9~7.2	34	21.63	0.302	1.89	0.0054
7.2~7.5	29	21.86	0.301	1.93	0.0063
7.5~7.8	33	22.03	0.301	1.95	0.0086



a—6.9~7.2; b—7.2~7.5; c—7.5~7.8

图 2 不同 pH 下所得碳酸钴的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of CoCO<sub>3</sub> synthesized at different pH



由表2和图2可知,合成pH为6.9~7.2时,颗粒表面较为光滑,采用等离子体发射光谱仪(ICP)测试尾液钴离子质量浓度达到0.4~0.5 g/L;合成pH为7.2~7.5时,颗粒表面较为粗糙,尾液钴离子质量浓度为0.10~0.25 g/L;pH为7.5~7.8时,碳酸钴生长速度变慢,后期产生了细小的颗粒。所以,为防止产品中出现小颗粒,降低成本,提高合成效率,适宜的pH为7.2~7.5。

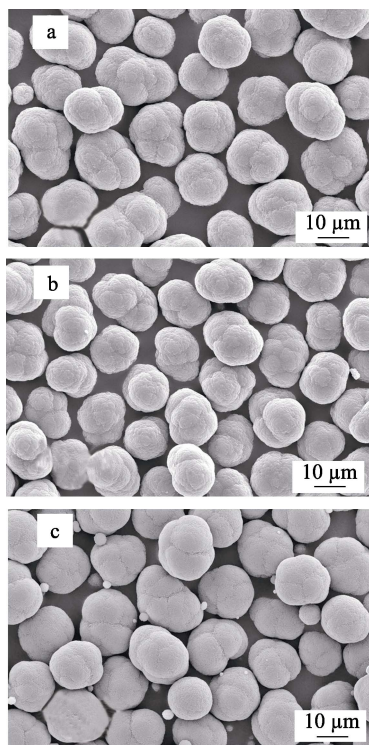
### 2.1.3 硫酸钴溶液流量对碳酸钴性能指标的影响

取晶种量2 kg,温度设定42℃,搅拌速度为65 r/min,过程pH控制在7.2~7.5,硫酸钴溶液流量分别为400、500和600 mL/h,实验方法同1.2.3小节,考察了硫酸钴溶液流量对碳酸钴形貌、粒度分布、小颗粒数量的影响,结果见表3,SEM形貌见图3。

表3 不同流量对碳酸钴性能指标的影响

Table 3 Influence of different flow rate of cobalt sulfate solution on the synthesis of  $\text{CoCO}_3$

流量/(mL/h)	投料次数/次	$D_{50}/\mu\text{m}$	QD	TD/( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	w(S)/%
400	32	21.76	0.299	1.95	0.0068
500	30	21.82	0.301	1.92	0.0046
600	28	22.01	0.301	1.91	0.0054



a—400 mL/h; b—500 mL/h; c—600 mL/h

图3 不同硫酸钴流量下所得碳酸钴SEM图

Fig. 3 SEM images of  $\text{CoCO}_3$  synthesized at different flow rates of cobalt sulfate solution

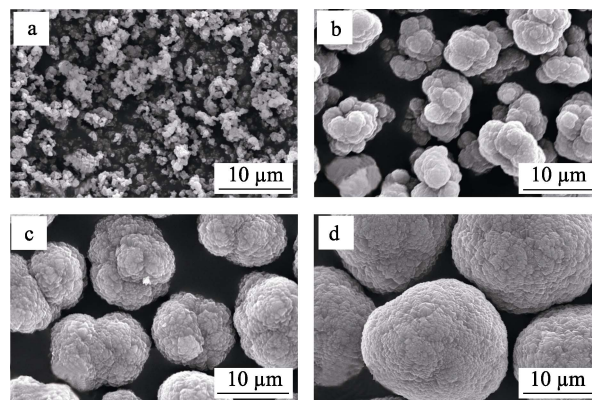
由表3和图3可知,硫酸钴流量为400 mL/h时,

碳酸钴球形度最好,投料次数多,反应时间长,效率较低;硫酸钴流量为500 mL/h时,球形度次之;而硫酸钴流量为600 mL/h时,产生了较多细小颗粒,原因是流量大,溶液的过饱和度增加,瞬间爆发成核,产生了许多细小颗粒。其他指标三者差别不大。从合成效率、球形度和小颗粒的情况考虑,适宜的硫酸钴流量为500 mL/h。

综上所述,大粒径碳酸钴最佳合成条件为:晶种量2 kg、温度42℃、搅拌速度65 r/min、过程pH为7.2~7.5、硫酸钴溶液流量为500 mL/h。在此条件下,碳酸钴球形度较好, $D_{50}$ 为21.82  $\mu\text{m}$ ,QD为0.301,TD为1.92  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 2.2 大粒径球形碳酸钴的生长机理探究

按最佳工艺进行合成,用自制50 mL取样容器取碳酸钴浆料,放滤纸上过滤,收集不同粒径的碳酸钴。观察其形貌与粒径的关系,结果见图4。由图4可知,在 $D_{50}$ 为2  $\mu\text{m}$ 时,颗粒外观呈细小的松散类球形粒子;当 $D_{50}$ 长至9  $\mu\text{m}$ 时,形貌呈多个类球形粒子聚合而成的团聚体。随着循环投料的进行,团聚体不断长大,其缝隙逐渐被填充;当 $D_{50}$ 达到15  $\mu\text{m}$ 时,凹处基本被填实,球形度变好。当颗粒生长至预期的终点粒径( $D_{50}$ 为22  $\mu\text{m}$ )时,碳酸钴颗粒形成了一个完整的球体。



a—2  $\mu\text{m}$ ; b—9  $\mu\text{m}$ ; c—15  $\mu\text{m}$ ; d—22  $\mu\text{m}$

图4 不同粒径碳酸钴的SEM图

Fig. 4 SEM images of the  $\text{CoCO}_3$  particles with different particle sizes

大粒径球形碳酸钴的生长机理是,在晶体生长初期,高搅拌转速加强了细小粒子的碰撞,并沿着特定方向聚集。当颗粒生长至晶种阶段( $D_{50}$ 达到9  $\mu\text{m}$ ),团聚体颗粒基本形成,表面缝隙较大,存在较多凹缺部位。此时调低搅拌转速,随着硫酸钴和碳酸氢铵溶液的加入,团聚体吸附新生成的小粒子,小粒子重新溶解,并在凹缺处再结晶,最后形成规则的大粒径球形碳酸钴。根据反应机理,当碳酸钴粒径生长至15  $\mu\text{m}$ 以上时,团聚体的凹缺部位基本

被填满, 如果此时 pH 过高或者硫酸钴溶液流量过大(见 2.1.2 和 2.1.3 节), 容易造成局部碳酸氢铵或硫酸钴浓度过高, 过饱和度增大, 瞬间爆发成核, 新产生大量的细小粒子。团聚体来不及吸收众多的小粒子, 从而导致最终的碳酸钴里含有细小颗粒。所以, 可适当调整合成反应参数来防止细小颗粒的产生。

### 2.3 碳酸钴的煅烧分解

#### 2.3.1 热重分析

最佳制备条件下合成碳酸钴的热重曲线见图 5。热分解反应如反应式(1)所示。

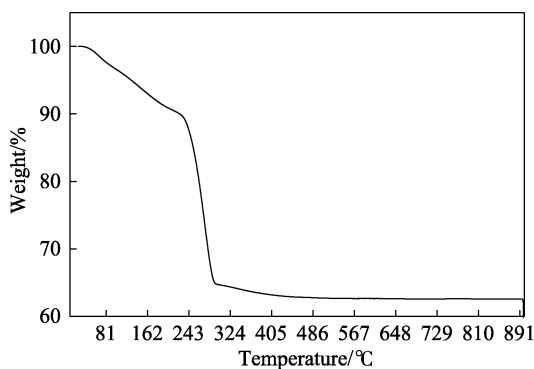
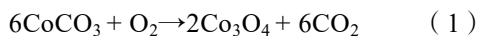


图 5 碳酸钴前驱体的热重曲线

Fig. 5 TG curve of cobalt carbonate precursor

碳酸钴的质量损失分为两个阶段: 第 1 个阶段的温度范围为 25~200 °C, 该过程为碳酸钴失去吸附水所致, 质量损失率约为 8%; 第 2 个阶段发生在 200~400 °C, 对应碳酸钴的热分解, 生成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 质量损失率约为 29%, 与反应式(1)的理论质量损失率 32.5%相近。而温度在 400~900 °C内  $\text{Co}_3\text{O}_4$  质量基本不变, 表明  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在该温度区域具有良好的热稳定性。



尽管碳酸钴加热到 200 °C 以上开始分解, 热分解温度不高, 但实际生产过程中料层较厚, 传热较慢, 并且还需要控制四氧化三钴具有较高的振实密度。所以, 实际煅烧温度远高于理论分解温度, 达到 700 °C 以上。

#### 2.3.2 分段煅烧分解

按最佳合成工艺制备碳酸钴, 每次取同一批碳酸钴烘干样 300 g, 装入陶瓷匣钵, 在箱式电阻炉中进行分段热分解。3 种不同升温曲线设置如图 6 所示。

按照上述实验收集 3 个样品, 所得四氧化三钴性能指标见表 4。分段煅烧所得四氧化三钴 SEM 形貌见图 7a~c。为作对比, 进行了一段煅烧实验, 即碳酸钴直接从室温升至 760 °C 进行反应, SEM 图见

图 7d。根据数据分析得知, 升温时间对四氧化三钴的 Co 质量分数、S 质量分数和 QD 等指标影响不大, 而对比表面积和振实密度影响较大。图 6 曲线 1 的升温时间为 30 min, 相当于低温区停留时间短, 所得四氧化三钴比表面积小、 $D_{50}$  和 TD 较大。结合图 7 分析, 升温速度快, 一方面, 四氧化三钴表面有烧熔现象, 颗粒变致密, 故 TD 较大; 另一方面, 颗粒之间有粘连, 形成葡萄串, 所以  $D_{50}$  更大。然而, 升温速度慢, 影响生产效率。所以, 适宜的升温时间为 60 min, 所得四氧化三钴  $D_{50}$  为 16.521  $\mu\text{m}$ , TD 达 2.26  $\text{g}/\text{cm}^3$ , QD 为 0.297, 粒度分布均匀。

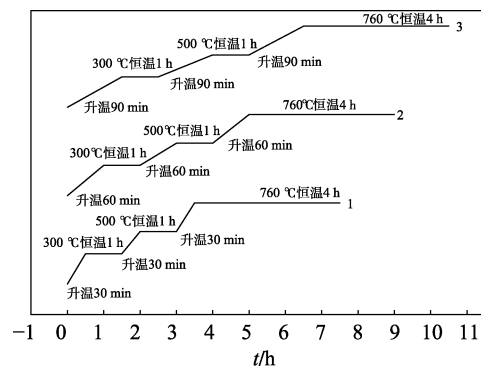


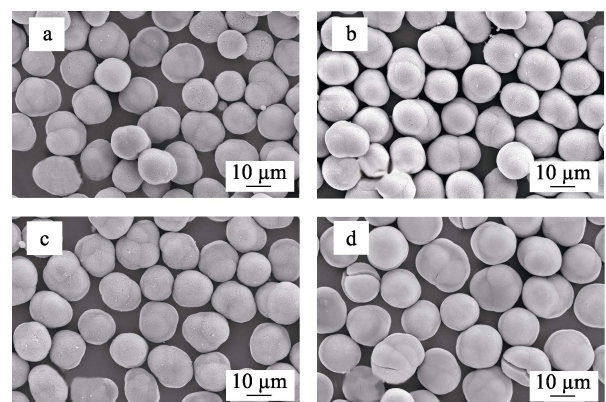
图 6 3 种不同升温曲线示意图

Fig. 6 Diagrams of three kinds different heating curves

表 4 分段升温时间对碳酸钴热分解性能的影响

Table 4 Influence of heating rate on the physical properties of  $\text{CoCO}_3$

升温时间/min	$D_{50}/\mu\text{m}$	QD	w(S)/%	w(Co)/%	比表面积 $/(\text{m}^2/\text{g})$	TD $/(\text{g}/\text{cm}^3)$
30	17.426	0.301	0.012	73.08	1.54	2.42
60	16.521	0.297	0.011	73.03	2.34	2.26
90	16.448	0.296	0.011	73.09	2.49	2.31



a—分段 30 min 升温; b—分段 60 min 升温; c—分段 90 min 升温; d—1 段煅烧

图 7 不同热分解条件下所得四氧化三钴的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared at different thermal decomposition conditions

从图 7a~c 可以看出, 颗粒无开裂。由图 7d 可以看出, 煅烧产物出现了大量开裂现象。产生开裂的原因是, 碳酸钴直接进入高温区, 分解反应速度快, 产生大量的  $\text{CO}_2$  气体, 气体未能及时排出而冲开颗粒。而分段煅烧时物料在低温区有一定的预反应时间, 表面形成微孔, 进入高温区后  $\text{CO}_2$  能及时释放出来。

#### 2.4 XRD 分析

最佳条件下制备的碳酸钴和分段升温时间为 60 min 时热分解后所得四氧化三钴的 X 射线衍射图谱见图 8。由图 8 可知, 碳酸钴的衍射峰位置和强度均与碳酸钴的 PDF 标准卡片 (No. 78-0209) 相符, 没有明显杂质峰。碳酸钴经过高温煅烧后, 产物衍射峰与四氧化三钴的特征峰 (No. 78-1970) 一致。与文献<sup>[18]</sup>相比, 本文所得四氧化三钴的 X 射线衍射峰窄而尖, 无杂峰, 说明热分解产物为纯相四氧化三钴, 晶型发育完整。

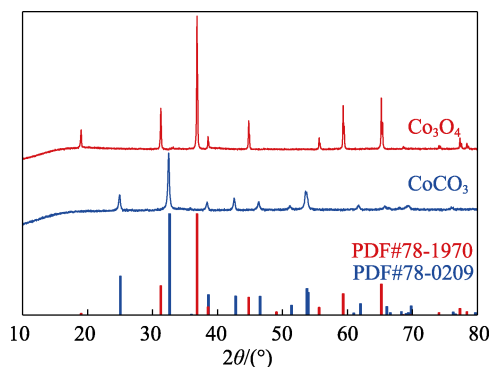


图 8 碳酸钴前驱体和四氧化三钴的 X 射线衍射图谱

Fig. 8 XRD patterns of  $\text{CoCO}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$

### 3 结论

(1) 大粒径球形碳酸钴最佳合成条件为: 晶种量为 2 kg, 温度 42 °C, 搅拌转速 65 r/min, 过程 pH 控制在 7.2~7.5, 硫酸钴溶液流量 500 mL/h, 所得碳酸钴形貌为较规则球形, 无小颗粒产生。

(2) 大粒径球形碳酸钴的生长机理分为两个过程: 在生长初期, 小颗粒间通过碰撞和方向调整形成带凹缺部位的聚合体; 后期通过吸附和再结晶, 将凹缺处填满, 最终生长成完整的球形颗粒。

(3) 采用分段煅烧, 碳酸钴热分解时颗粒不易开裂。升温时间短, 比表面积偏小,  $D_{50}$  和 TD 偏大。适宜的升温时间为 60 min, 所得四氧化三钴  $D_{50}$  为 16.521  $\mu\text{m}$ , 粒度分布均匀, TD 达 2.26  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

(4) 以硫酸钴为原料, 碳酸氢铵为沉淀剂, 先合成大粒径球形碳酸钴, 再经分段煅烧可制得大粒径球形四氧化三钴。所得四氧化三钴可用于制备高压实密度钴酸锂; 对大粒径四氧化三钴进行进一步

掺杂 (掺入 Al、Mg、Zr 等元素) 改性, 提升钴酸锂在高电压下的结构稳定性是今后研究的重点。

#### 参考文献:

- [1] Xu J J, Xiao T, Tan X Y, *et al.* A new asymmetric aqueous super capacitor:  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4@\text{polypyrrole}$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 706: 351-357.
- [2] Chen Y C, Hu L. Novel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  porous polyhedrons derived from metal-organic frame work to ward high performance for electrochemical energy devices[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 239: 23-29.
- [3] Gao J Z, Zhao Y C, Yang W, *et al.* Sol-gel preparation and characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2003, 10(1): 54-57.
- [4] Xu Y Y, Liu Z Y, Chen D, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of porous  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microspheres[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27: 197-202.
- [5] Zhang Weimin (张卫民), Sun Sixiu (孙思修), Yu Haiyun (俞海云), *et al.* Synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopowder with different morphologies by hydrothermal treatment followed by decomposition[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2003, 12(24): 2151-2154.
- [6] Rajeshkhanna G, Umeshbabu E, Ranga R G. Charge storage, electrocatalytic and sensing activities of nest-like nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$ [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 487: 20-30.
- [7] Yu T, Zhu Y W, Xu X J, *et al.* Controlled growth and field-emission properties of cobalt oxide nanowalls[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17: 1595-1599.
- [8] Ahmed Qasem M A, Aziz M A, Hakeem A S, *et al.* Preparation of nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  by direct thermal decomposition of cobalt(II) nitrate hexahydrate for electrochemical water oxidation[J]. *Current Nanoscience*, 2018, 14(2): 154-159.
- [9] Xu W W, Cui X D, Xie Z Q, *et al.* Integrated  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  composite hollow polyhedrons prepared via cation-exchange metal-organic framework for superior lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 1021-1028.
- [10] Huang Guoyong (黄国勇), Xu Shengming (徐盛明), Li Linyan (李林艳), *et al.* Synthesis and modification of a lamellar  $\text{Co}_3\text{O}_4$  anode for lithium-ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2014, 30(6): 1121-1126.
- [11] Chen S Q, Zhao Y F, Sun B, *et al.* Microwave-assisted synthesis of mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflakes for applications in Lithium ion batteries and oxygen evolution reactions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 3306-3313.
- [12] Huang G Y, Xu S M, Lu S S, *et al.* Micro-/nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  anode with enhanced rate capability for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 7236-7243.
- [13] Hou Xiangyu (侯相钰), Feng Jing (冯静), Liu Xiaohan (刘晓寒). Synthesis and characterizations of self-assembled nano  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by oxalate-precipitation method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2010, 26(3): 525-528.
- [14] Zhai X M, Xu X M, Zhu X L, *et al.* Porous layer assembled hierarchical  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53: 1356-1364.
- [15] Yang Youping (杨幼平), Zhang Pingmin (张平民), Liu Rensheng (刘人生), *et al.* Influence of precursor on morphology of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and characterization[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 2011, 21(2): 442-449.
- [16] Li Xiaoting (李晓婷), Zhang Lexi (张乐喜), Yin Jing (尹静), *et al.* Effect of calcination temperature on gas-sensing and adsorption performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheets from solvothermal synthesis[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2016, 32(10): 1739-1746.
- [17] Fang Tingting (方婷婷), Wang Qisui (王启岁), Hu Shuwan (胡淑婉), *et al.* Optimized condition of specific surface area testing of lithium battery materials[J]. *Chinese Journal of Power Sources(电源技术)*, 2018, 42(3): 335-338.
- [18] Huang Qiuyu (黄秋雨), Dai Yatang (戴亚堂), Zhang Huan (张欢), *et al.* Preparation and capacitance performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocluster arrays[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(1): 19-23.