

研究简报

溶剂萃取法制备 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 超细微粉李次然^{*} 易凡

(山东大学化学系, 济南 250100)

刘庭礼[✓]

(山东大学实验中心, 济南 250100)

0614.812

本文用溶剂萃取法成功地制备了偏磷酸钴超细微粉并通过 XRD, IR, TG, DTA, TEM 等实验对超细微粉的组成、结构进行了表征。

关键词: 溶剂萃取 偏磷酸钴 纳米晶体 超细微粉

超细粉末

0 引言

溶胶—凝胶法是近年来发展起来的一种制备超细微粉的方法^[1], 我们选用某些金属离子的特效有机萃取剂, 将金属离子萃取加入有机萃取剂中, 生成溶胶状化合物, 将溶胶真空干燥即得凝胶, 凝胶在一定温度下灼烧即得纳米级超细微粉。

1 实验部分

萃取剂选用 2-(2-乙基己基)磷酸-DEHPA(简称 P_{204} , 中科院上海有机所生产), 经铜盐法提纯后纯度 $>99\%$ 。配制成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 P_{204} -正己烷溶液和 $100 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 CoSO_4 溶液。用饱和法进行液—液萃取。将萃取所得的饱和有机相在真空干燥箱内干燥 6-8 小时(温度: 348.2K, 压力: 2666.4 Pa), 即得深兰色胶状的 $\text{P}_{204}\text{-Co(II)}$ 萃合物, 将上述萃合物放入马弗炉中, 在空气中在 623K 灼烧并恒温 2 小时。将灼烧所得样品用日本理学 D/MAX-rA 型 X-射线衍射仪、日本 JEM-100CX I 型透射电镜、飞利浦 EDAX-9100 型 X-光能谱仪及美国 NICOLET 的 SDX 型红外光谱仪, 分别对样品的组成、结构、颗粒大小、热分解情况等进行了分析。

2 结果与讨论

图 1 为 $\text{P}_{204}\text{-Co(II)}$ 经 623 K 灼烧样品的 XRD 谱图, 与 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 晶体的标准卡片对照,

收稿日期: 1996-07-22。 收修改稿日期: 1996-12-30。

* 通讯联系人。

第一作者: 李次然, 女, 55 岁, 副教授, 研究方向: 无机物纳米超细微粉制备。

八个最强峰的 d 值与 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 的 d 值完全吻合,且无任何杂峰出现,确认为 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 晶体。经 X-射线能谱分析, $\text{Co} : \text{P} = 1 : 2$ 。图 2 为 $\text{P}_{204}\text{-Co(II)}$ 在 623 K 灼烧后的 TEM 照片,其粒度大小为 50 nm 左右,呈椭圆形。

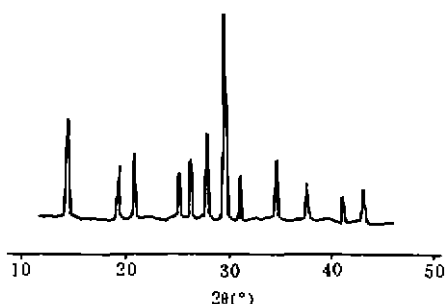


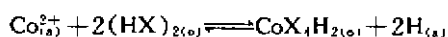
图 1 623 K 灼烧得到的 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD pattern of $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ nanocrystals calcined at 623 K



图 2 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 粒子的 TEM 象 ($\times 100000$)
Fig. 2 TEM photograph of $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ particles ($\times 100000$)

图 3 为 $\text{P}_{204}\text{-Co(II)}$ 的 TG 和 DTA 曲线,在 TG 曲线上可见,在 578 K 左右开始迅速失重,失重率达 68.9%,这与从 $\text{P}_{204}\text{-Co(II)}$ 分解变为 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 的理论失重率 69.1% 十分吻合,进一步说明分解产物为 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$,这与 X-射线分析结果是一致的,并且由 DTA 曲线可见,在 584 K 附近有一大的吸热峰。

由文献^[2]可知, P_{204} 萃取 Co(II) 是通过阳离子交换使 Co(II) 键合到磷酸基氧原子上的,其反应为:



X 代表 $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PO}_2^-$, (a) 和 (o) 分别代表水相和有机相。萃取后生成溶胶状物质,其可能的结构式如下:

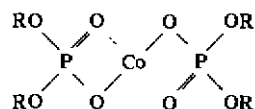


图 4 中 (a) 与 (b) 分别为 $\text{P}_{204}\text{-Co(II)}$ 和 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 的 IR 谱图。由图 4 (a) 可见,在 2958 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} 和 2865 cm^{-1} 处分别为 CH_3 和 CH_2 的吸收峰。在 1463 cm^{-1} 和 1381 cm^{-1} 处为 $\text{P}=\text{O}$ 吸收峰。在 1200 cm^{-1} —950 cm^{-1} 之间为 $\text{P}-\text{O}$ 吸收峰。885 cm^{-1} 为 $\text{Co}-\text{O}$ 吸收峰。在图 4 (b) 中, CH_3 , CH_2 的吸收峰全部消失。1307 cm^{-1} 的强吸收为 $\text{P}=\text{O}$ 的吸收峰。 $\text{Co}-\text{O}$ 吸收

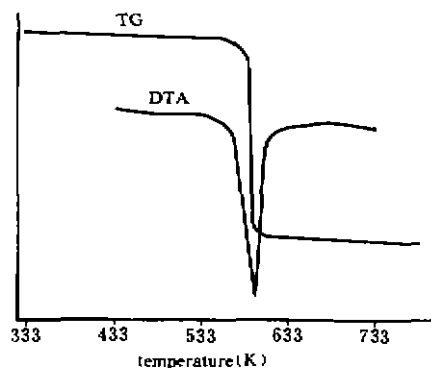


图 3 $\text{P}_{204}\text{-Co(II)}$ 的 TG 和 DTA 曲线
Fig. 3 TG and DTA curves of $\text{P}_{204}\text{-Co(II)}$

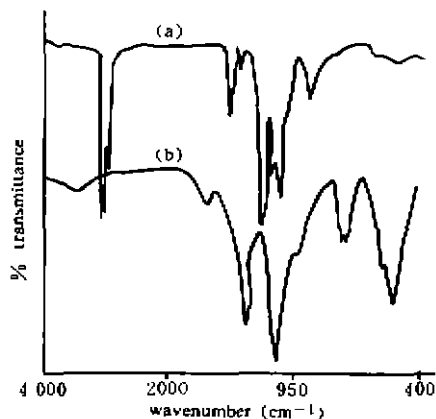


图 4 (a) $\text{P}_{204}\text{-Co(II)}$ 和 (b) $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 的 IR 谱图
Fig. 4 IR spectra of (a) $\text{P}_{204}\text{-Co(II)}$ and (b) $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$

峰在 757 cm^{-1} 和 715 cm^{-1} 处^[3], 与图 4(a) 相比可以看出, 这些峰都向低频作了相应的移动。另外, 在 512 cm^{-1} 附近又增加了 O-P-O 的吸收峰, 这说明在形成 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 的过程中, 与 P 相连的 OR 基团中一个是 P-O 键断裂, 一个是 O-R 键断裂。

综上所述, 溶剂萃取法制备 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 超微粉具有方法简便, 粒度小, 分布均匀等优点。

参 考 文 献

- [1] 丁子上、翁文剑, 硅酸盐学报, 1993, 21(5), 443.
[2] Sato, T.; Nakamura, T. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972, 34, 3721.
[3] 中本一雄著, 黄德如、汪仁庆译, 无机和配位化合物的红外和喇曼光谱, 化学工业出版社, 1986.

PREPARATION OF $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ ULTRA-FINE POWDERS BY SOLVENT EXTRACTION

Li Ciran Yi Fan

(Chemistry Department of Shandong University, Jinan 250100)

Liu Tingli

(Experimental Center of Shandong University, Jinan 250100)

A solvent extraction method for preparation of ultra-fine powders ($\sim 50\text{ nm}$) of $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ was studied. The composition and structure of the ultrafine powders were characterized by XRD, IR, TG, DTA and TEM.

Keywords: solvent extraction cobalt meta-phosphate nanocrystal ultra-fine powder