

Fe³⁺/Ba²⁺/Co²⁺/Zn²⁺/Cu²⁺在 NH₄HCO₃-NH₃·H₂O 和 NaOH-Na₂CO₃ 体系中的热力学分析

蔡进红 代建清* 陈文国 周小兵

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

摘要: 通过对 Fe³⁺/Ba²⁺/Co²⁺/Zn²⁺/Cu²⁺在 NH₄HCO₃-NH₃·H₂O 和 NaOH-Na₂CO₃ 体系中的热力学分析, 得到各金属离子总浓度 (c_{Me})与 pH 值的关系, 确定了 2 种体系中 5 种离子完全共沉淀的 pH 值范围。结果表明: 在 NH₄HCO₃-NH₃·H₂O 体系中, Co²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺ 3 种离子和氨的配位能力很强, 其中 Cu²⁺与氨的配位能力最强, 在相同的 pH 值条件下, Cu²⁺沉淀困难, 5 种金属离子的完全共沉淀区域由 Cu²⁺决定。在 NaOH-Na₂CO₃ 体系中, 随总碳浓度(c_C)的增加, Ba、Co、Zn、Cu 的溶解度都随之减小, 当 $c_C=1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 各金属离子完全共沉淀的 pH 值范围为 7.5~11。在两种体系中, Fe 的溶解度都是随 pH 值的增大而减小, 最终达到平衡。以 NaOH-Na₂CO₃ 为沉淀剂, 在 pH=10.0 的条件下, 采用化学共沉淀法合成出了晶粒细小、粒度均匀的 Y 型纯相结构的平面六角铁氧体微粉。

关键词: 平面六角铁氧体; 化学共沉淀; 溶解度; 热力学分析

中图分类号: TM277+.2; O614.81; O614.121; O614.24+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0886-07

Thermodynamic Analysis on Solubility of Fe³⁺/Ba²⁺/Co²⁺/Zn²⁺/Cu²⁺ in NH₄HCO₃-NH₃·H₂O and NaOH-Na₂CO₃ System

CAI Jin-Hong DAI Jian-Qing* CHEN Wen-Guo ZHOU Xiao-Bing

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

Abstract: The pH-dependence of c_{Me} in NH₄HCO₃-NH₃·H₂O and NaOH-Na₂CO₃ system were respectively presented by thermodynamic analysis, and the co-precipitation window of Ba²⁺/Fe³⁺/Co²⁺/Zn²⁺/Cu²⁺ was obtained at a suitable pH. The results show that Co²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺ ions have strong complexity with NH₃ in the NH₄HCO₃-NH₃·H₂O system. Especially the copper ion is strongest. In the same pH, the copper ion is difficult to completely precipitate. So the co-precipitation window of the five kinds of metal ions is controlled by the pH for completely precipitation of Cu²⁺ in the system containing NH₃. In the NaOH-Na₂CO₃ system without ammonia, the solubilities of Ba, Co, Zn and Cu are reduced with the increase of carbon concentration c_C . The pH window of the five kinds of metal ions are just determined by the c_C . When the c_C is $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, they can be completely co-precipitated at pH of 7.5~11. The solubility of the iron ion is reduced with the pH increase of solution in the two systems, and reached equilibration finally. The Y-type hexaferrite powders with uniform and fine size are obtained at pH value 10.0 in the NaOH-Na₂CO₃ system.

Key words: planar hexagonal ferrite; chemical co-precipitation; solubility; thermodynamic analysis

新一代电子器件表面安装技术(SMT)的核心是表面安装元器件(SMD)的生产。作为三大无源电子器件之一的片式电感器,因其结构复杂,工艺难

度较大,发展进程相对滞后于片式电容和片式电阻。目前,片式电感和片式软磁元件的发展方向是多层独石化,而片式软磁元件的技术关键是铁氧体

收稿日期:2008-10-28。收修改稿日期:2009-03-18。

云南省中青年学术技术带头人后备人才培养项目(No.2006PY01-09)。

*通讯联系人。E-mail: djq@tsinghua.org.cn

第一作者: 蔡进红, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 磁性功能材料。

粉体的制备,它要求粉料烧结温度低于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。平面六角铁氧体由于结构上的各向异性,使其在甚高频段的性能良好,是一种理想的叠层片式电感(MLCI)用铁氧体材料,已经受到广泛地关注^[1-3]。

为了得到磁导率和截止频率兼具的铁氧体材料,国内外学者进行了大量研究。研究发现,在控制磁导率方面,通过 Zn^{2+} 掺杂取代强磁性 Co^{2+} 是比较有效的。 Zn^{2+} 掺杂,引起铁氧体材料各向异性场及饱和磁通密度的变化,从而改善了铁氧体材料的性能,磁导率达到 $9.7^{[4-6]}$ 。目前,主要采用传统的陶瓷生产工艺合成这类离子取代平面六角铁氧体。然而,六角铁氧体的烧结温度高达 $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,促进 Ag 的扩散而产生不利影响,且由于温度较高,导致所合成的铁氧体大多为微米级,有密度较高、粒径不均匀和粒度分布较宽等不足,一般需要球磨等二次处理,成为其制作叠层片式电感器的障碍^[7-13]。以化学共沉淀法为代表的软化学法,是一种成本低廉,方法简单,易于控制的无机体系法,制得的前驱体成分更均匀,活性更好,更有利于制作高性能的铁氧体材料。共沉淀完全程度直接影响到配方的准确度,从而影响到六角铁氧体的性能。通过热力学分析,精确控制共沉淀条件,可确保铁氧体组分元素的准确性,对试验具有一定的指导意义。目前,相关报道较多的是尖晶石铁氧体及功能材料制备的

热力学分析^[14-16]。作者在文献^[18]中对共沉淀法制备 Zn 掺杂平面六角铁氧体前驱体的热力学分析得到,在 $\text{Me}^{n+}(\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+})\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中,当 $c_{\text{C}} > 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{N}} < 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,4 种金属离子在 pH 值为 8~12 时各金属离子可实现完全共沉淀。另外,我们借鉴了固相法中六角铁氧体随 Cu 的含量增加而烧结温度降低的特点,采用 Cu^{2+} 置换 Co^{2+} ,有望实现六角铁氧体的无助熔剂的低温烧结。

本文进一步对 $\text{Me}^{n+}(\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+})$ 在 $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 系和 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 系中进行热力学分析,并在热力学计算结果的指导下,采用化学共沉淀法制备出了颗粒细小、粒度分布均匀的 Y 型纯相结构的平面六角铁氧体粉料。

1 热力学数据及平衡方程

当以 $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂共沉淀法制备六角铁氧体前驱体时,反应体系可确定为 $\text{Me}^{n+}(\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+})\text{-CO}_3^{2-}\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系。该体系中,金属离子以碳酸盐、氢氧化物沉淀的形式析出。分别以 $c_{\text{Ba}}, c_{\text{Fe}}, c_{\text{Co}}, c_{\text{Zn}}, c_{\text{Cu}}, c_{\text{C}}, c_{\text{N}}$ 表示溶液中游离的各种形式的钡、铁、钴、锌、铜离子总浓度及溶液中碳与氮的总浓度,该体系可能发生的化学反应及相应平衡常数^[17,18]如表 1 所示。溶液中与金属离子配位的氨浓度(c_{NH_3})远小于总氮浓度(c_{N}),因此在 c_{N}

表 1 平衡方程式及平衡常数

Table 1 Equilibrium equations and equilibrium constants (25 $^\circ\text{C}$)

No.	Equation	lgK	Rf.	No.	Equation	lgK	Rf.
1	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14.00	[17]	18	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$	16.24	[18]
2	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-10.33	[18]	19	$\text{Co}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{OH}^-$	-3.30	[18]
3	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-6.35	[18]	20	$\text{Co}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-9.20	[18]
4	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	-9.24	[18]	21	$\text{Co}(\text{OH})_3^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 3\text{OH}^-$	-10.50	[18]
5	$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s})$	8.29	[18]	22	$\text{Co}(\text{OH})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 4\text{OH}^-$	-10.20	[18]
6	$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CuCO}_3(\text{s})$	9.86	[18]	23	$\text{Co}_2(\text{OH})^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Co}^{2+} + \text{OH}^-$	-2.70	[18]
7	$\text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CoCO}_3(\text{s})$	12.84	[18]	24	$\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+} \rightleftharpoons 4\text{Co}^{2+} + 4\text{OH}^-$	-25.60	[18]
8	$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnCO}_3(\text{s})$	10.85	[18]	25	$\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$	14.80	[18]
9	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	37.40	[18]	26	$\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3$	-2.21	[18]
10	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	-11.87	[18]	27	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3$	-4.50	[18]
11	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^-$	-21.17	[18]	28	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3$	-6.86	[18]
12	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-29.67	[18]	29	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	-8.89	[18]
13	$\text{Zn}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	-5.00	[18]	30	$\text{Co}(\text{NH}_3)^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{NH}_3$	-2.11	[18]
14	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-11.10	[18]	31	$\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{NH}_3$	-3.74	[18]
15	$\text{Zn}(\text{OH})_3^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^-$	-13.60	[18]	32	$\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 3\text{NH}_3$	-4.79	[18]
16	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	-14.80	[18]	33	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 4\text{NH}_3$	-5.55	[18]
17	$\text{Zn}_2(\text{OH})^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	-5.00	[18]	34	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 5\text{NH}_3$	-5.73	[18]

续表 1

35	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	-5.11	[18]	41	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3$	-7.98	[17]
36	$\text{Cu}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$	-7.00	[17]	42	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 3\text{NH}_3$	-11.02	[17]
37	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-13.68	[17]	43	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	-13.32	[17]
38	$\text{Cu}(\text{OH})_3^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 3\text{OH}^-$	-17.00	[17]	44	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 5\text{NH}_3$	-12.86	[17]
39	$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^-$	-18.50	[17]	45	$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-13.68	[17]
40	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3$	-4.31	[17]				

的计算过程中可以忽略不计。根据化学反应平衡及质量守恒, 可得体系中各种离子浓度与 pH 值的关系, 如下:

$$c_{\text{N}} = c_{\text{NH}_3} + c_{\text{NH}_4^+} = c_{\text{NH}_3} (1 + 10^{9.24-\text{pH}}) \quad (1)$$

$$c_{\text{C}} = c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{H}_2\text{CO}_3} = c_{\text{CO}_3^{2-}} (1 + 10^{10.33-\text{pH}} + 10^{16.68-2\text{pH}}) \quad (2)$$

$$c_{\text{Ba}} = \frac{10^{-8.29}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (3)$$

$$c_{\text{Fe}} = c_{\text{Fe}^{3+}} + c_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} + c_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+} + c_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = c_{\text{Fe}^{3+}} (1 + 10^{\text{pH}-2.13} + 10^{2\text{pH}-6.83} + 10^{3\text{pH}-12.33}) \quad (4)$$

$$c_{\text{Co}} = c_{\text{Co}^{2+}} + c_{\text{Co}(\text{OH})^+} + c_{\text{Co}(\text{OH})_2} + c_{\text{Co}(\text{OH})_3^-} + c_{\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}} + 2c_{\text{Co}_2(\text{OH})^{3+}} + 4c_{\text{Co}_3(\text{OH})_4^{4+}} + c_{\text{Co}(\text{NH}_3)^{2+}} + c_{\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}} + c_{\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}} + c_{\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}} + c_{\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}} + c_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}} = c_{\text{Co}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-9.7} + 10^{2\text{pH}-19.6} + 10^{3\text{pH}-32.3} + 10^{4\text{pH}-45.8} + 2c_{\text{Co}^{2+}} 10^{\text{pH}-11.3} + 4c_{\text{Co}^{2+}}^3 10^{4\text{pH}-30.4} + 10^{2.11} c_{\text{NH}_3} + 10^{3.74} c_{\text{NH}_3}^2 + 10^{4.79} c_{\text{NH}_3}^3 + 10^{5.55} c_{\text{NH}_3}^4 + 10^{5.73} c_{\text{NH}_3}^5 + 10^{5.11} c_{\text{NH}_3}^6) \quad (5)$$

$$c_{\text{Zn}} = c_{\text{Zn}^{2+}} + c_{\text{Zn}(\text{OH})^+} + c_{\text{Zn}(\text{OH})_2} + c_{\text{Zn}(\text{OH})_3^-} + c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}} + 2c_{\text{Zn}_2(\text{OH})^{3+}} + c_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} + c_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} + c_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}} + c_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = c_{\text{Zn}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-9} + 10^{2\text{pH}-16.9} + 10^{3\text{pH}-28.4} + 10^{4\text{pH}-41.2} + 2c_{\text{Zn}^{2+}} 10^{\text{pH}-9} + 10^{2.21} c_{\text{NH}_3} + 10^{4.50} c_{\text{NH}_3}^2 + 10^{6.86} c_{\text{NH}_3}^3 + 10^{8.89} c_{\text{NH}_3}^4) \quad (6)$$

$$c_{\text{Cu}} = c_{\text{Cu}^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{OH})^+} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_2} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_3^-} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}} + c_{\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}} = c_{\text{Cu}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-7.00} + 10^{2\text{pH}-14.32} + 10^{3\text{pH}-25.00} + 10^{4\text{pH}-37.50} + 10^{4.31} c_{\text{NH}_3} + 10^{7.98} c_{\text{NH}_3}^2 + 10^{11.02} c_{\text{NH}_3}^3 + 10^{13.32} c_{\text{NH}_3}^4 + 10^{12.86} c_{\text{NH}_3}^5) \quad (7)$$

其中: $c_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{4.60-3\text{pH}}$

$$c_{\text{Zn}^{2+}} = \min\left(\frac{10^{-10.85}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}}, 10^{11.76-2\text{pH}}\right)$$

$$c_{\text{Co}^{2+}} = \min\left(\frac{10^{-12.84}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}}, 10^{13.2-2\text{pH}}\right)$$

$$c_{\text{Cu}^{2+}} = \min\left(\frac{10^{-9.86}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}}, 10^{8.34-2\text{pH}}\right)$$

由于体系中 c_{C} 即为碳的总物质的量浓度, c_{N} 为氮的总物质的量浓度, 当溶液中碳酸氢铵和氨水加入量一定时, 即可由方程式(1)~(7), 利用 Excel 软件的函数计算功能, 自编公式求得不同 pH 下的 c_{Me} 值, 绘制出该体系中的 $\lg c_{\text{Me}}-\text{pH}$ 关系, 从而可确定各金属离子的共沉淀区域。

当以 NaOH- Na_2CO_3 作沉淀剂时, 可确定为 $\text{Me}^{n+}-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系, 同理, 由表 1 相关热力学数据可得溶液中各金属离子相应的平衡方程式, 其中钡和铁离子仍然如上(3)和(4)式, 其余金属离子的平衡方程如下:

$$c_{\text{Co}} = c_{\text{Co}^{2+}} + c_{\text{Co}(\text{OH})^+} + c_{\text{Co}(\text{OH})_2} + c_{\text{Co}(\text{OH})_3^-} + c_{\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}} + 2c_{\text{Co}_2(\text{OH})^{3+}} + 4c_{\text{Co}(\text{OH})_4^{4+}} = c_{\text{Co}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-9.7} + 10^{2\text{pH}-19.6} + 10^{3\text{pH}-32.3} + 10^{4\text{pH}-45.8} + 2c_{\text{Co}^{2+}} 10^{\text{pH}-11.3} + 4c_{\text{Co}^{2+}}^3 10^{4\text{pH}-30.4}) \quad (8)$$

$$c_{\text{Zn}} = c_{\text{Zn}^{2+}} + c_{\text{Zn}(\text{OH})^+} + c_{\text{Zn}(\text{OH})_2} + c_{\text{Zn}(\text{OH})_3^-} + c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}} + 2c_{\text{Zn}_2(\text{OH})^{3+}} = c_{\text{Zn}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-9} + 10^{2\text{pH}-16.9} + 10^{3\text{pH}-28.4} + 10^{4\text{pH}-41.2} + 2c_{\text{Zn}^{2+}} 10^{\text{pH}-9}) \quad (9)$$

$$c_{\text{Cu}} = c_{\text{Cu}^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{OH})^+} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_2} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_3^-} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}} = c_{\text{Cu}^{2+}} (1 + 10^{\text{pH}-7.00} + 10^{2\text{pH}-14.32} + 10^{3\text{pH}-25.00} + 10^{4\text{pH}-37.50}) \quad (10)$$

2 结果与讨论

2.1 $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系中金属离子的共沉淀区域

按物质的量比为 $c_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}:c_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}=5:1$ 、氨水过量 20% 计算, 1 000 mL 沉淀剂溶液中碳和氮的总浓度分别为 $c_{\text{C}}=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $c_{\text{N}}=1.44 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。假设共沉淀液中 pH 值变化步长(ΔpH)为 0.5, 根据前面所列

方程,经过求解,可分别得到 $0 \leq \text{pH} \leq 14$ 范围内各金属离子在不同 pH 值下的溶解度,绘制出 $\lg c_{\text{Me}}\text{-pH}$ 曲线,从而找出各离子沉淀完全的 pH 值范围。结果如图 1 所示。

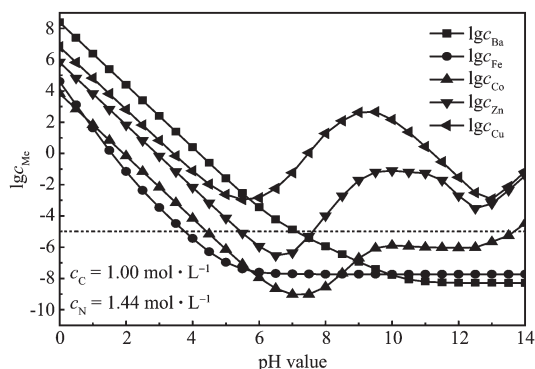


图 1 $\text{Me}^{n+}\text{-NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系中 $\lg c_{\text{Me}}\text{-pH}$ 关系

Fig.1 Relation curves between total concentrations of metal ions and pH at $\text{Me}^{n+}\text{-NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ system

从图 1 可以看出,溶液中 $c_{\text{C}}=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $c_{\text{N}}=1.44 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对于 Ba^{2+} 和 Fe^{3+} 而言,它们的溶解度曲线随 pH 值变化的趋势几乎是一致的。当 pH 值升高时,溶液中 c_{Ba} 和 c_{Fe} 均降低, Ba^{2+} 和 Fe^{3+} 分别以 BaCO_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的形式存在,最终达到平衡,此时溶液中 c_{Ba} 和 c_{Fe} 几乎没有变化。这是由于 c_{Ba} 和 c_{Fe} 与 c_{C} 和 pH 值有关,在沉淀反应的过程中, c_{N} 对 BaCO_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解度影响甚微。而 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 不仅与 c_{C} 有关,且与 NH_3 存在着较强的配位作用而形成氨配位离子(见表 1)。当 pH 值较低时,溶液中 NH_3 浓度很低,3 种离子主要以游离的 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 形式存在。随着 pH 值升高,溶液中 CO_3^{2-} 浓度增大,3 种离子主要以碳酸盐沉淀物的形式而析出,使 c_{Co} 、 c_{Zn} 和 c_{Cu} 均降低,达到最小值后,溶液中 NH_3 浓度随 pH 值升高而增加较快,3 种离子与 NH_3 发生强烈的配位作用形成氨配位离子,导致 c_{Co} 、 c_{Zn} 和 c_{Cu} 增大。在热力学计算的过程中,发现 pH 值继续升高时, OH^- 浓度增大,溶液中 3 种离子的羟基配离子浓度增大,导致 c_{Co} 、 c_{Zn} 和 c_{Cu} 增大。若以溶液中离子总浓度(c_{Me})小于 $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为离子沉淀完全的判断标准,从图中可以看出,在 pH 值为 6~9 范围内, c_{Ba} 、 c_{Fe} 、 c_{Co} 和 c_{Zn} 均小于此值。对于 Cu^{2+} 来说,当溶液中 $c_{\text{C}}=1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $c_{\text{N}}=1.44 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在 pH 为 0~14 范围内, c_{Cu} 高于 $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,表明 Cu^{2+} 沉淀不完全。可见,在 $\text{Me}^{n+}\text{-NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系中,这 5 种离子完全共沉淀的 pH 值范围

取决于 Cu^{2+} 沉淀完全的程度,这主要是由于溶液中 NH_3 的存在, Cu^{2+} 与 NH_3 发生强烈的配位作用,溶液中 c_{Cu} 增大,导致 Cu^{2+} 沉淀析出困难,从而使 5 种离子在相同的 pH 值范围内不能共沉淀完全。

从热力学数据可以看出,溶液中各金属离子完全共沉淀的 pH 值取决于 c_{C} 和 c_{N} ,且不同的 c_{C} 和 c_{N} 对各金属离子的影响不同, Ba^{2+} 仅与 c_{C} 有关,与 c_{N} 无关;而 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 则与 c_{C} 和 c_{N} 均有关。如图 2 所示,当 $c_{\text{C}}=0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,不同 c_{N} 条件下的 $\lg c_{\text{Me}}\text{-pH}$ 关系。由图 2(a)可知, c_{Cu} 随 c_{N} 变化的趋势是一致的,在 pH 值为 4.5~13 范围内,不同的 c_{N} 条件下,总是随 pH 值升高先是减小,达到最小值后增大,在 $\text{pH}=9.0$ 时达到最大值,随后又有所降低。溶液中存

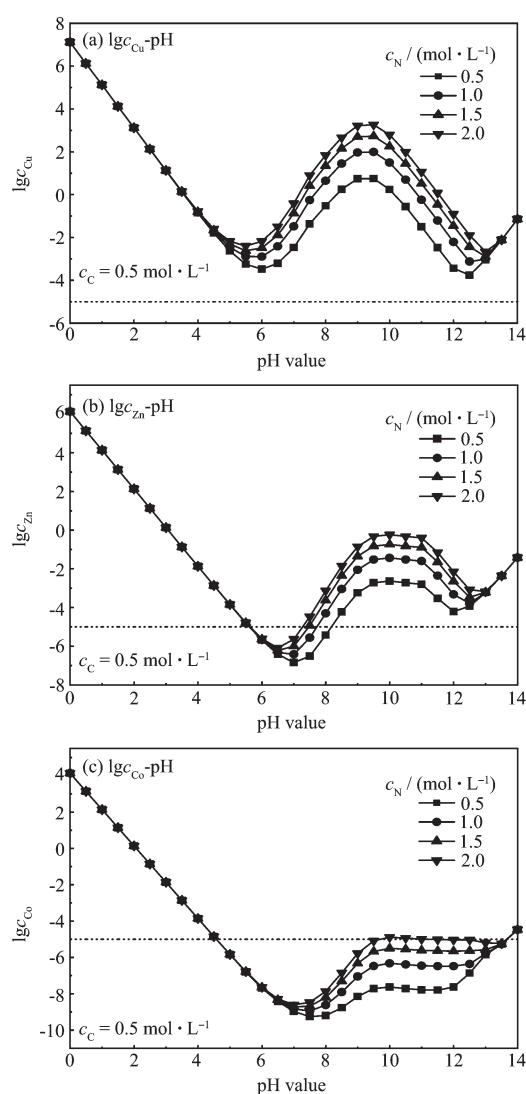


图 2 c_{N} 对金属离子共沉淀区域的影响

Fig.2 Relation curves between total concentrations of metal ions and pH at different total ammonia concentrations

在 NH_3 的情况下, Cu^{2+} 沉淀完全 pH 值范围受到 c_N 的影响明显。在 pH 为 0~14 范围内, 溶液中 Cu^{2+} 浓度总是高于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且随着 c_N 升高而显著增大。图 2(b) 表明, Zn^{2+} 随 c_N 的影响也比较明显, 仅仅在较小的 pH 值范围内可以共沉淀完全。随着 c_N 升高, 其完全共沉淀的范围将变小。 Co^{2+} 受 c_N 的影响较小, 其完全共沉淀范围较大, 见图 2(c)。在 pH 值

较高时, 随着 c_N 升高而增大。

当溶液中 $c_N = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 pH 为 0~14 范围内, 不同的 c_C 条件下, 各金属离子沉淀物的溶解度曲线变化趋势一致(见图 3), 总是随着 c_C 升高而降低, 但不同的金属离子影响不同。比较明显的是, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 受 c_C 的变化而影响较大, 尤以 Cu^{2+} 最为显著。分析其原因, 在于溶液中氨浓度较大, 从而导致 Cu^{2+} 主要以氨配位离子的形式而析出, 使其沉淀不完全。

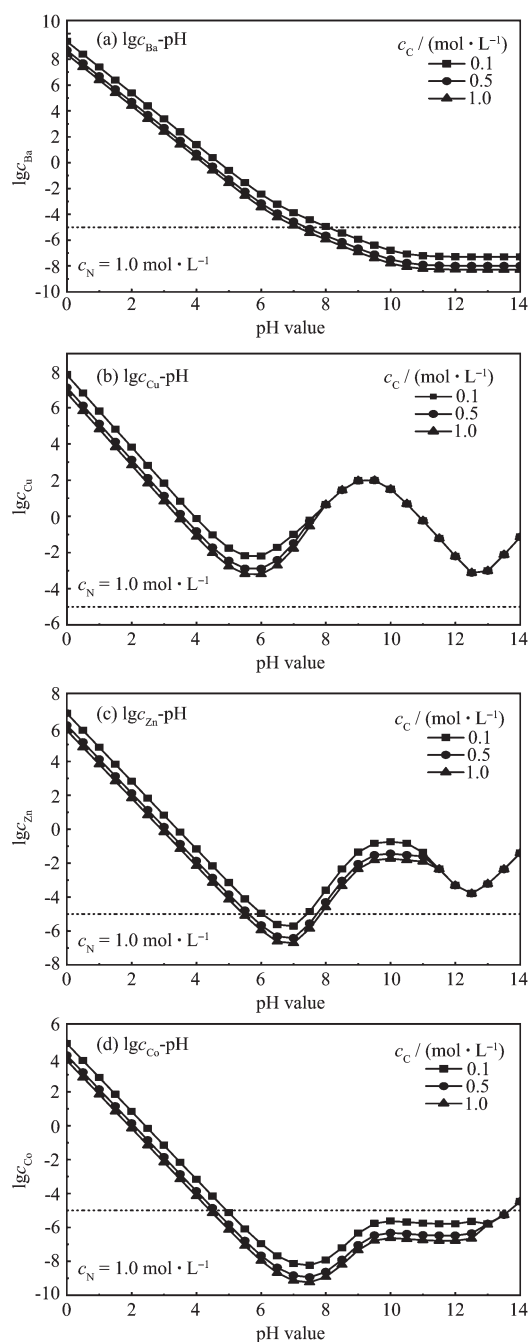


图 3 c_C 对金属离子共沉淀区域的影响

Fig.3 Relation curves between total concentrations of metal ions and pH at different total carbon concentrations

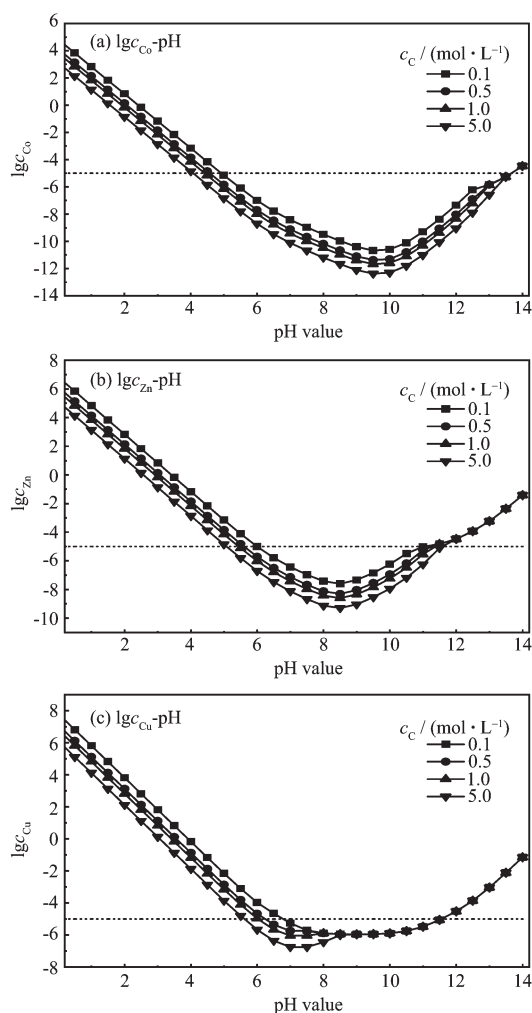


图 4 c_C 对钴、锌、铜离子共沉淀区域的影响

Fig.4 Relation curves between total concentrations of copper ions and pH at different total carbon concentrations

2.2 $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 体系中金属离子的共沉淀区域

以上分析可知, 在 $\text{NH}_4\text{HCO}_3-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系中, 由于 NH_3 的存在, Cu^{2+} 与其发生强烈地配位作用, 使得 Cu^{2+} 沉淀完全困难, 导致 5 种离子不能实现共沉淀完全, 不利于铁氧体组分的精确控制。比较而言,

在 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 体系中, 没有 NH_3 的存在, Cu^{2+} 仅仅受到 c_c 的影响, 如图 5 所示。从图 4 可以看出, 在不同的 c_c 条件下, c_{Cu} 随 pH 值变化的趋势一致, 总是先减小后增大, 当 $\text{pH} > 9$ 时, 图中的溶解度曲线都重合在一起。在相同的 pH 值下, c_c 越高, c_{Cu} 就越低, 沉淀越完全所对应的最小 pH 值不同, 但完全沉淀的最大 pH 值都是 11.5。当 $c_c > 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cu^{2+} 沉淀完全的 pH 在 6~11.5 之间, 沉淀区域较大, 且能同时保证其他 4 种离子共沉淀完全。因而, 我们选择溶液中 $c_c = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其各种金属离子总浓度与 pH 值的关系如图 5 所示, 在此条件下, 5 种金属离子共沉淀完全的 pH 值在 7.5~11 之间。可见, 即可保证 5 种离子沉淀完全。

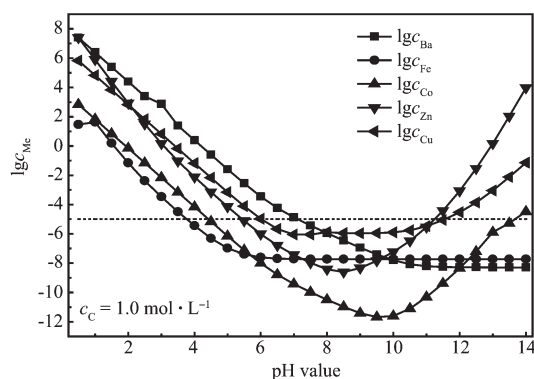


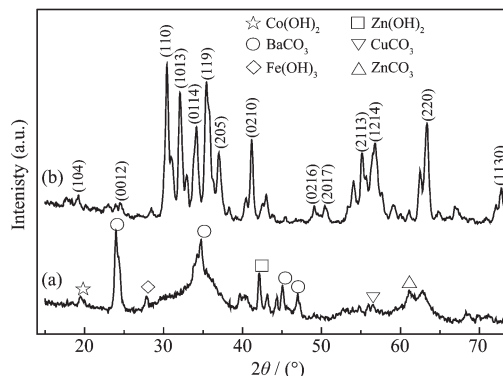
图 5 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 体系中各金属离子浓度与 pH 值关系
Fig.5 Relation curves between total concentrations of metal ions and pH at $\text{Me}^{n+}\text{-NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ system

3 实验结果

根据热力学计算结果, 以 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 为原料, 按分子式 $\text{Ba}_2\text{Co}_6\text{Zn}_{10}\text{Cu}_4\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 配制成 $c_{\text{Me}^{n+}}$ 为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐溶液, 以 NaOH 和 Na_2CO_3 为原料, 配制 $c_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的沉淀剂, 其中 $c_{\text{CO}_3^{2-}}/c_{\text{OH}^-}$ 为 2:1。将盐溶液和沉淀剂以并加的加料方式通入反应器, 盐溶液的加料速度为 $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 控制 $\text{pH}=10.0$, 温度为 50°C 。反应 4 h 后制得前驱体粉料。

图 6(a,b) 分别是前驱体和前驱体在 1000°C 下煅烧后粉料的 XRD 图。根据热力学计算结果, 前驱物中应存在 BaCO_3 、 CuCO_3 、 ZnCO_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 CoCO_3 。由图 6(a) 对比标准 PDF 卡可知, 前驱物中的主要物质为: BaCO_3 、 CuCO_3 、 ZnCO_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 这与理论计算结果相符。图 6(b) 为前驱体在 1000°C 煅烧后的 XRD 图谱, 由图可知,

前驱体经高温煅烧后发生固相反应, 形成纯相 Y 型平面六角结构铁氧体。

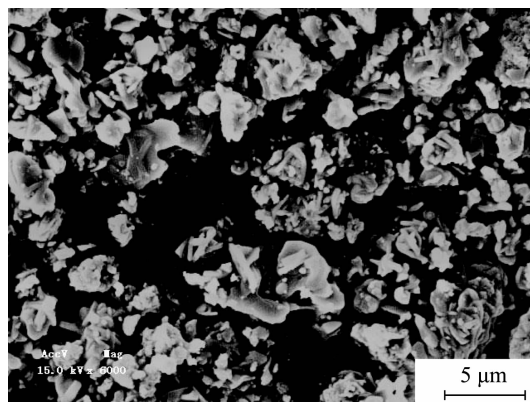


(a) $\text{Ba}_2\text{Co}_6\text{Zn}_{10}\text{Cu}_4\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ precursor;
(b) $\text{Ba}_2\text{Co}_6\text{Zn}_{10}\text{Cu}_4\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ precursor sintered at 1000°C

图 6 2 种样品的 XRD 图

Fig.6 X-ray diffraction patterns of $\text{Ba}_2\text{Co}_6\text{Zn}_{10}\text{Cu}_4\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ samples

图 7 是前驱体在 1000°C 下煅烧后所得微粉的 SEM 照片, 在上述计算条件下制备的 Co_2Y 铁氧体粉颗粒细小, 粒度分布均匀, 平均粒径约为 $2 \mu\text{m}$, 煅烧后粉体有明显团聚现象。因为在煅烧温度下发生固相反应, 颗粒长大, 易团聚; 此外粉料具有一定的磁性, 造成颗粒相互吸引聚集。



$\text{Ba}_2\text{Co}_6\text{Zn}_{10}\text{Cu}_4\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ precursor sintered at 1000°C

图 7 $\text{Ba}_2\text{Co}_6\text{Zn}_{10}\text{Cu}_4\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 样品的 SEM 谱

Fig.7 SEM photos of $\text{Ba}_2\text{Co}_6\text{Zn}_{10}\text{Cu}_4\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ samples

4 结论

(1) 在 $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系中, Co^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 与氨发生强烈的配位, 形成氨配位离子, 导致溶液中金属离子浓度增大, 5 种金属离子完全共沉淀的 pH 值范围取决于 Cu^{2+} 沉淀完全的 pH 值。

(2) 在 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 体系中, 5 种金属离子共沉淀区域由 c_c 决定, 当 $c_c = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 金属离子的

完全共沉淀的 pH 值为 7.5~11。

(3) 在热力学分析结果的指导下, 以 NaOH- Na_2CO_3 为沉淀剂, 采用化学共沉淀法合成出了颗粒细小、粒度分布均匀的 Y 型纯相结构的平面六角铁氧体粉料。

参考文献:

- [1] Bai Y, Zhou J, Gui Z L, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2002**, **246**:140~144
- [2] Bai Y, Zhou J, Gui Z L, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2003**, **264**:44~49
- [3] Lee S G, Kwon S J. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1996**, **153**:279~284
- [4] Albanese G. *IEEE. Trans. Magn.*, **1978**, **14**(5):710~712
- [5] Wang X H, Li L T, Su S Y, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1996**, **153**:279~284
- [6] Zhang H G, Li L T, Zhou J, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2001**, **84**(12):2889~2892
- [7] Fujimoto. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, **77**:2827~2830
- [8] LUO Ling-Hong(罗凌虹), ZHOU He-Ping(周和平), HUANG He-Ji(黄河激), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2001**, **16**(6):1032~1038
- [9] Sung H M, Chen C J, Wang L J, et al. *IEEE. Trans. Magn.*, **1998**, **34**(4):1363~1365
- [10] BAI Yang(白 洋), ZHOU Ji(周 济), GUI Zhi-Lun(桂治轮), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2002**, **33**(5):487~489
- [11] Hsiang H I, Yao R Q. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, **104**:1~4
- [12] Pramanik N C, Fujii T, Nakanishi M, et al. *Mater. Let.*, **2006**, (60):2718~2722
- [13] Zhang H J, Jia X L, Yao X, et al. *J. Rare Earth*, **2004**, **22**(3):338~343
- [14] PENG Zhong-Dong(彭忠东), YANG Jian-Hong(杨建红), ZOU Zhong(邹 忠), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **1999**, **14**(5):733~738
- [15] SU Ji-Tao(苏继桃), SU Yu-Chang(苏玉长), LAI Zhi-Gang(赖智广), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2006**, **34**(6):695~698
- [16] ZHOU Xiao-Bing(周小兵), DAI Jian-Qing(代建清), CAI Jin-Hong(蔡进红). *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2009**, **37**(1):23~28
- [17] YAO Yun-Bin(姚允斌), XIE Tao(解 涛). *Handbook of Phy. Chem. (物理化学手册)*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, **1985**. 777~782, 812~818
- [18] CAI Jin-Hong(蔡进红), DAI Jian-Qing(代建清), ZHOU Xiao-Bing(周小兵). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(12):1943~1948