

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.01.010

碳酸钴中钴碳氮的测定与结构表征研究

田宗平¹ 秦毅¹ 侯治华¹ 王子杰¹
张丽艳¹ 彭君^{1*} 吕文广²

(1. 湖南省地质测试研究院, 长沙 410007;

2. 吉林市弗兰达科技股份有限公司, 吉林 吉林 132021)

摘 要 碳酸钴由于受生产工艺的制约,生产的产品组分复杂,且市售碳酸钴产品的命名也存在多样性。采用 X 射线荧光光谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、元素分析仪、X 射线多功能粉末衍射仪和红外吸收光谱仪对某碳酸钴产品的成分进行测定和结构表征。结果表明:该碳酸钴产品钴、碳、氮的含量分别为 46.53%、8.31% 和 1.48%,相对标准偏差(RSD) $\leq 3.3\%$ ($n=6$)。研究新发现了 N 在碳酸钴产品中以 NH_4^+ 的形式存在,确认该产品为水合碱式碳酸钴铵 $[(\text{NH}_4)_{1.89}\text{Co}_{7.88}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{4.27}]$ 和碳酸钴(CoCO_3)的混合物。

关键词 碳酸钴;钴;氮;结构表征

中图分类号:O657

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)01-0049-05

Determination and Structural Characterization of Main Elements in One Cobalt Carbonate Product

TIAN Zongping¹, QIN Yi¹, HOU Zhihua¹, WANG Zijie¹,
ZHANG Liyan¹, PENG Jun^{1*}, LYU Wenguang²

(1. Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha, Hunan 410007, China;

2. Jilin City Friend Technology Co., Ltd., Jilin, Jilin 132021, China)

Abstract For the sake of technique restrictions involved in the cobalt carbonate production, the components of cobalt carbonate products are complicated. Moreover, the names of its business products are also diversified. In this paper, the elements of one cobalt carbonate product have been determined and structurally characterized by using X-ray fluorescence spectrometers(XRF), inductively coupled plasma-optical emission spectrometry(ICP-OES), elemental analyzer, multi-purpose powder X-ray diffractometer(XRD) and infrared spectroscopy(IR spectroscopy). The result shows that this product contains 46.53% of cobalt, 8.31% of carbon and 1.48% of nitrogen and the relative standard deviation(RSD) is less than or equal to 3.3% ($n=6$). The study has newly found that N exists in the form of NH_4^+ in cobalt carbonate

收稿日期:2020-06-03 修回日期:2020-07-08

基金项目:中央引导地方科技发展专项资金项目(2018KT5001);湖南省地质矿产勘查开发局科研项目(201808)

作者简介:田宗平,男,教授级高级工程师,主要从事化工、冶金和环境等领域的无机分析研究。E-mail:hnxx-tianzongping@163.com

* 通信作者:彭君,男,博士,高级工程师,主要从事地质、化工和环境样品的测试技术开发与应用研究。E-mail:pengjun6539@126.com

本文引用格式:田宗平,秦毅,侯治华,等.碳酸钴中钴碳氮的测定与结构表征研究[J].中国无机分析化学,2021,11(1):49-53.

TIAN Zongping, QIN Yi, HOU Zhihua, et al. Determination and Structural Characterization of Main Elements in One Cobalt Carbonate Product[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 49-53.

product and this product is confirmed to be the mixture of ammonium cobalt carbonate hydroxide hydrate $[(\text{NH}_4)_{1.89} \text{Co}_{7.88} (\text{CO}_3)_6 (\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{4.27}]$ and cobalt carbonate (CoCO_3).

Keywords cobalt carbonate; cobalt; nitrogen; structural characterization

前言

碳酸钴属新兴的化工产品,是功能性材料氧化钴、钴单质、有机钴化合物等钴产品的良好前驱体^[1],由于其热分解产物氧化钴具有优良的催化性、电学性、磁学性等性能,而广泛受到科研工作者的青睐^[2-4]。碳酸钴产品生产工艺复杂,由于受生产工艺条件的制约,使得该产品具有组分复杂的特性^[5-7],以致于市售碳酸钴产品的命名也存在多样性,但是该产品主要以碳酸钴、碱式碳酸钴和其他物质组成的混合物在销售。所以对碳酸钴产品的成分及结构进行分析研究对制备性能优良的前驱体具有重要的意义^[8-9]。

通过 X 射线荧光光谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、元素分析仪、X 射线多功能粉末衍射仪和红外吸收光谱仪对某市售碳酸钴产品的成分进行测定和结构表征。实验测定了该碳酸钴产品主要组分钴、碳、氮和其他 13 种元素的含量。通过红外吸收光谱和 X 射线衍射法发现该样品中 N 在碳酸钴产品中以 NH_4^+ 的形式存在,该碳酸钴产品为 $(\text{NH}_4)_{1.89} \text{Co}_{7.88} (\text{CO}_3)_6 (\text{OH})_6 (\text{H}_2\text{O})_{4.27}$ 和 CoCO_3 的混合物。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验样品取自吉林市弗兰达科技股份有限公司为研制生产某新型电池级钴盐而采购的碳酸钴原料产品。产品源自国内某钴业公司采用含钴原矿或含钴废料与盐酸反应生成氯化钴,再用氯化钴与 NH_4HCO_3 反应制备的碳酸钴产品。

1.2 实验仪器

Axios^{mAX} 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰,马尔文帕纳科公司);7600 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国,赛默飞世尔科技公司);EA3000 型元素分析仪(意大利,欧维特公司);D8-Advance 型 X 射线多功能粉末衍射仪(德国,布鲁克科技公司);IS5 型红外光谱仪(美国,赛默飞世尔科技公司);BSA224S 型电子天平(德国,赛多利斯公司);WXTS3DU 型百万分之一分析天平(瑞士,梅特勒-托利多公司)。

1.3 样品的测试

1.3.1 X 射线荧光光谱仪(XRF)-粉末压片法

称取 4.00 g 样品,用低压聚乙烯粉末镶边垫底,在 15 MPa 压力下压制成直径为 32 mm 的圆片,用 X 射线荧光光谱仪直接进行测定样品中的主要金属元素和硫、氯、磷等的含量。主要仪器参数:4.0 kW 高功率,电压 30~60 kV,电流 30~120 mA, SST 超尖锐长寿命陶瓷端窗 75 μm 铑靶 X 光管, SuperQ5. OF 软件。

1.3.2 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法

称取 1 g(精确至 0.000 1 g)样品用浓盐酸溶解,待样品分解完全并驱除大部分多余盐酸,再用去离子水(18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)提取,冷却、定容并稀释至一定体积后,用钴单元素溶液标准物质(GBW 08613)建立标准曲线,测定样品中钴的含量。测定条件:射频功率 1 150 W、等离子气流量 14 L/min、辅助气流量 0.5 L/min、蠕动泵速 50 r/min、分析谱线 228.616 nm。

1.3.3 元素分析仪-催化氧化气相色谱(GC)法

实验称取 0.01 g(精确至 0.000 01 g)样品于锡杯中制样,采用乙酰苯胺标准物质[GBW(E) 060239]建立工作曲线,测定样品中碳、氮的含量。工作条件:氧化炉温度 980 $^{\circ}\text{C}$,热导检测器与色谱柱温度 105 $^{\circ}\text{C}$,载气流量 125 mL/min,加氧量 20 mL。

1.3.4 X 射线衍射仪(XRD)-粉末法

取适量粉末样品于样品槽中,用玻璃片把样品表面压平,然后和样品槽一起放入衍射仪的样品架上直接测定。测定条件:工作电压 40 kV,工作电流 40 A, 2θ 角扫描范围 $5^{\circ} \sim 70^{\circ}$,扫描速度 $1.2^{\circ}/\text{min}$ 。

1.3.5 红外光谱仪(FTIR)-KBr 压片法

称取 200.00 mg 溴化钾(KBr)和 2.00 mg 样品于玛瑙研钵中研细至 $\leq 0.074 \text{ mm}$,并混匀,80~100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后,冷却,在 20 MPa 压片机上压片,然后进行红外光谱法测定。工作条件:工作电压 40 kV,光谱分辨率 $\leq 0.4 \text{ cm}^{-1}$,扫描光谱范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 X 射线荧光光谱分析

使用 X 射线荧光光谱仪,采用自带半定量分析程序,对样品成分进行测试,对获得的 54 个参数数据,按

照标准 HG/T 4520—2013 和 HG/T 4519—2013 的参数和 16 个较高参数数值排列,结果如表 1 所示。

从表 1 可知,样品中除主量元素钴含量大于 40%以外,其它微量金属组分和硫、氯、磷等的含量均较低,表明样品中物质有益组分纯度较高。同时,为采用 ICP-OES、GC、XRD、FTIR 的测定项目设定

和组分查证提供参考依据。

2.2 钴、碳、氮的测定

采用电感耦合等离子体发射光谱法对样品中的钴含量进行测定;使用元素分析仪,采用固体直接进样催化氧化气相色谱法测定样品中的碳和氮。钴、碳、氮的测定结果见表 2。

表 1 X 射线荧光光谱法测定结果

Table 1 Results of XRF																/(μg·g ⁻¹)
样品	Co ¹⁾	Na	Ni	Mg	Ca	Fe	Ti	V	Mn	Cr	Zn	Pb	Cu	S	Cl	P
碳酸钴	>40	1 725	1 270	769	629	435	182	84	36	13	7.1	4.3	0.7	378	314	35

注: ¹⁾单位为%,下同。

表 2 样品中钴、碳、氮的测定结果

Table 2 Determination of cobalt carbon and nitrogen in samples								/%
元素	质量分数						平均值	RSD
Co	46.72	46.33	46.10	46.71	46.70	46.59	46.53	0.55
C	8.55	8.56	8.14	8.15	8.22	8.26	8.31	2.3
N	1.45	1.51	1.39	1.49	1.50	1.52	1.48	3.3

从表 2 可知,钴、碳、氮测定结果 RSD≤3.3%(n=6)。同时,在测定过程中使用有证标准物质(CRM)进行量值溯源,确保测定结果的科学、准确和可靠。

2.3 X 射线衍射分析

X 射线衍射测定以钴、碳、(氧)和钴、碳、氮、(氧、氢)元素在样品中存在为依据,测定结果见图 1。从图 1 可知,实验样品的 X 射线衍射峰峰形尖锐,特征峰明显,衍射峰与数据库中两张卡片 PDF # 78-0209 和 # 87-1573 相吻合。在该工艺条件下合成的碳酸钴产品为 (NH₄)_{1.89}Co_{7.88}(CO₃)₆(OH)₆(H₂O)_{4.27} 和 CoCO₃ 的混合物。6 次测定谱图显示的物质组分和峰位均相同为 A、B,但 A、B 组分的质量分数则有所变化。

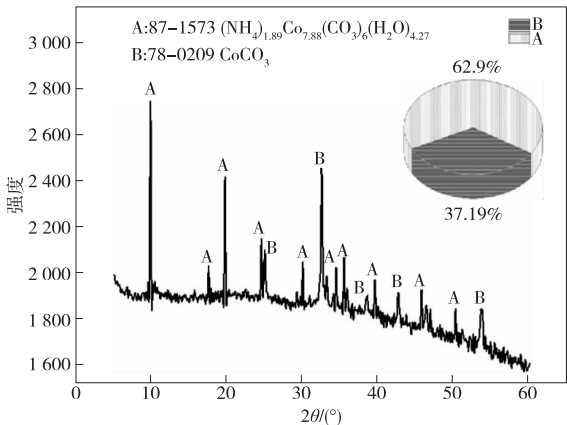


图 1 X 射线衍射谱图
Figure 1 Spectrogram of XRD.

A 表示 (NH₄)_{1.89}Co_{7.88}(CO₃)₆(OH)₆(H₂O)_{4.27}

物质组分以及该组分测定时的 2θ 衍射峰位,分别在 9.024°、5.064°、4.512°、3.632°、2.980°、2.607°、2.533°、2.279°、1.984°、1.816°。B 表示 CoCO₃ 物质组分以及该组分测定时的 2θ 衍射峰位,分别在 3.568°、2.755°、2.339°、2.212°、1.706°。从饼状图中可知 A 占样品总质量的 60.2%,B 占总质量的 39.8%。为评价样品中物质组成及示式的可靠性,通过对 XRD 的 6 次质量分数测定数值进行列表和统计,结果见表 3。

由表 3 可知,(NH₄)_{1.89}Co_{7.88}(CO₃)₆(OH)₆(H₂O)_{4.27} 和 CoCO₃ 的 2 种物质组成质量分数含量变化较小, RSD≤2.6%(n=6)。

2.4 红外吸收光谱表征

实验样品的红外吸收光谱测定结果见图 2。

从图 2 可知,图谱在 3 461 cm⁻¹和 3 343 cm⁻¹出现宽峰,而且在 1 631 cm⁻¹处有强尖峰,证明有结晶水(H₂O)存在;在 3 343 cm⁻¹到 2 600 cm⁻¹有宽峰,而且 1 404 cm⁻¹处有强尖峰,证明有铵根(NH₄⁺)存在;在 1 465 cm⁻¹和 1 404 cm⁻¹有强峰,而且 1 082 cm⁻¹处有弱峰,863 cm⁻¹有强尖峰,743 cm⁻¹和 701 cm⁻¹有弱峰,证明有碳酸根(CO₃²⁻)的存在;1 799 cm⁻¹弱峰,1 404 cm⁻¹强峰,1 060~1 020 cm⁻¹之间没有尖峰,850~800 cm⁻¹之间没有弱峰,770~715 cm⁻¹之间只有 743 cm⁻¹的尖峰,证明不存在硝酸根或者含量极低;941 cm⁻¹有强峰,表明有 Co—OH 存在,483 cm⁻¹处有强峰,表明有 Co—CO₃ 存在。以上分析表明,在实验样品中存在碳酸钴、结晶水、氨基和碱式碳酸钴等基团的组分。

表 3 X 射线衍射测定物质质量分数分布表

Table 3 XRD determination of mass fraction distribution table

/%

物质成分	质量分数						平均值	RSD
CoCO_3	39.8	37.1	38.9	37.8	39.2	38.3	38.52	2.6
$(\text{NH}_4)_{1.89}\text{Co}_{7.88}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{4.27}$	60.2	62.9	61.1	62.2	60.8	61.7	61.48	1.6

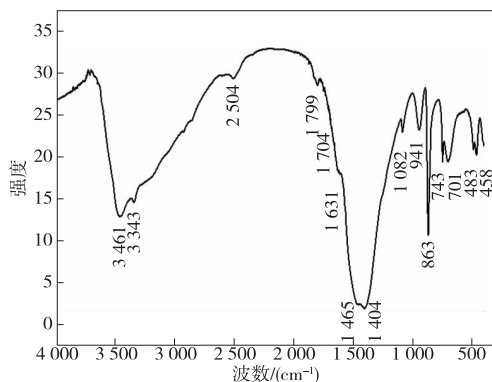


图 2 红外表征物质的结构

Figure 2 Characterizes the structure of IR.

2.5 钴碳氮与衍射测定的关系

依据图 1, 样品主要由水合碱式碳酸钴铵

$[(\text{NH}_4)_{1.89}\text{Co}_{7.88}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{4.27}]$ 和碳酸钴(CoCO_3)构成; 依据表 3, 水合碱式碳酸钴铵的质量分数为 60.2%~62.9%, 平均值为 61.48%, 碳酸钴的质量分数为 37.1%~39.8%, 平均值为 38.52%。将表 3 中质量分数平均值的测定结果与图 1 中示式进行 Co、C、N 的质量分数理论权重计算, 再将表 2 的实际测定进行比较, 结果见表 4。

从表 4 可知, 实验样品理论计算的钴、碳、氮质量分数与实际测定的质量分数非常接近。同时, 由于受到实验样品的纯度和 XRD 测定准确度的影响, 该计算和推演缺乏 CRM 定量溯源依据, 但从精密度考察以及仪器自带软件比对结论, 表明该研究获得的样品组分及示式可作为研究结论被采纳和使用。

表 4 测定结果换算对照表

Table 4 Conversion table of measurement results

/%

分子式	分子量	质量分数 平均值	试料样品中权重计算		
			Co	C	N
$(\text{NH}_4)_{1.89}\text{Co}_{7.88}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{4.27}$	1031.784	61.48	0.276 7	0.042 9	0.015 8
CoCO_3	118.944	38.52	0.190 9	0.038 9	-
权重合计(Σ)			0.467 6	0.081 8	0.015 8
换算为质量分数(以纯物质计)			46.76	8.18	1.58
实际测定结果平均值			46.53	8.30	1.48

2.6 氮存在形态的探讨

依据表 2 的测定结果, 表明样品中有氮的存在, 但氮的存在形态还需要探究。所以实验采用红外吸收光谱和 X 射线衍射进行测定表征, 测试结果发现样品中有 NH_4^+ 存在, 同样该类产品也有相关文献报道^[10] 含有 NH_4^+ 。根据生产工艺样品在包装前经过了 150 °C 以上烘干, 样品中不可能存在碳酸氢铵成分, 因为工业碳酸氢铵在 36 °C 以上将会完全分解^[11]。所以, 样品中 N 是以 NH_4^+ 的形式存在并与样品中的钴离子形成铵钴复盐。

3 结论

1) X 射线荧光光谱仪测定结果表明, 实验样品中有益物质组分质量分数(纯度)较高;

2) 电感耦合等离子体发射光谱仪和元素分析仪对实验样品中钴、碳、氮的质量分数测定, 结果可靠、准确;

3) X 射线粉末衍射仪测定表明: 实验样品为水合碱式碳酸钴铵 $[(\text{NH}_4)_{1.89}\text{Co}_{7.88}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{4.27}]$ 和碳酸钴(CoCO_3)的混合物;

4) 红外光谱仪测定表明, 实验样品中存在碳酸钴、结晶水、氨基和碱式碳酸钴等基团的组分;

5) 将准确测定的实验样品中钴、碳、氮的质量分数结果, 代入到衍射物质组分及卡片结构式中进行理论换算, 结果吻合, 表明分析组分及结构表征的研究结论可靠。

参考文献

- [1] 谢莉婧, 金小青, 付国瑞, 等. 碱式碳酸钴的水热合成及其结构表征[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(8): 19-22.
XIE Lijing, JIN Xiaoqing, FU Guorui, et al. Shapecontrolled synthesis and structural characterization of cobalt basic carbonate by hydrothermal method[J]. Chemical Research and Application, 2010, 22(8): 19-22.

- [2] ZHU Y C, LI H L, KOLTYPIN Y, et al. Preparation of nanosized cobalt hydroxides and oxyhydroxide assisted by sonication[J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12(3): 729-733.
- [3] XU R, ZENG H C. Dimensional control of cobalt-hydroxide-carbonate nanorods and their thermal conversion to one-dimensional arrays of Co_3O_4 nanoparticles [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107 (46): 12643-12649.
- [4] DONG Y T, MA Y H, LI Y S, et al. 3D architectures with $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ nanowires wrapped by reduced graphene oxide as superior rate anode materials for Li-ion batteries[J]. Nanoscale, 2019(11): 21180-21187.
- [5] 胡昌文, 刘元生, 弓创周. 碱式碳酸钴行业标准的参数确定[J]. 精细与专用化学品, 2015, 23(11): 23-25.
HU Changwen, LIU Yuansheng, GONG Chuangzhou. Parameter determination of industry standard formulate of basic cobalt carbonate[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2015, 23(11): 23-25.
- [6] 吴庆生. 碱式碳酸钴生产工艺改进[J]. 广州化工, 2017, 45(12): 180-181.
WU Qingsheng. Production process improvement of basic cobalt carbonate[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(12): 180-181.
- [7] 周健, 李立君, 刘旭, 等. 锂电池级碳酸钴盐的制备研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2010, 30(2): 116-120.
ZHOU Jian, LI Lijun, LIU Xu, et al. Preparation of lithium battery-grade salt cobalt carbonate[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2010, 30(2): 116-120.
- [8] 骆月英. 高频燃烧红外吸收光谱法测定碳酸钴中的硫[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(4): 49-51.
LUO Yueying. Determination of sulfur in cobalt carbonate by infrared absorption spectrometry method after high frequency combustion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(4): 49-51.
- [9] 周移, 王艳丽, 林琳, 等. 氧化钴及其复合材料在储能领域的研究进展[J]. 电源技术, 2019, 43(3): 150-152.
ZHOU Yi, WANG Yanli, LIN Lin, et al. Research progress of cobalt oxide and its composites using for energy storage[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2019, 43(3): 150-152.
- [10] 肖勇, 薛香斌. 铵试剂光度法测定碳酸钴中铵[J]. 江西有色金属, 2004, 18(2): 46-48.
XIAO Yong, XUE Xiangbin. Determination of ammonium in cobalt carbonate with ammonium reagent photometric method [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2004, 18(2): 46-48.
- [11] 张安明. 在不同添加剂作用下碳酸氢铵分解性能研究与分析[J]. 化工管理, 2018(28): 55-56.
ZHANG Anming. Study and analysis of decomposition performance of ammonium bicarbonate under different additives[J]. Chemical Enterprise Manacement, 2018(28): 55-56.