

文章编号:1003-7837(2006)03-0176-04

超细草酸镍沉淀过程中颗粒大小及形貌控制

顾珩, 刘志强, 李杏英, 陈怀杰

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

摘 要:在以硫酸镍盐为原料、草酸铵为沉淀剂制备超细草酸镍粉末的过程中,对影响草酸镍颗粒大小及形貌的主要因素进行了研究.结果表明:加料方式及草酸铵溶液的初始 pH 对草酸镍形貌和大小的影响很大,而镍盐及分散剂的种类只对颗粒大小有一定的影响.当草酸铵溶液初始 pH 为 4、硫酸镍浓度为 0.5mol/L 及在 1 L NiSO_4 溶液中分别添加分散剂 PVP 和 PEG 6.2g 时,以草酸铵溶液向硫酸镍溶液中加入的方式,可制得呈类球形的、均匀分散的、粒径 0.3~0.5 μm 的草酸镍粉末.

关键词:超细镍粉;草酸镍;粒径;颗粒形貌

中图分类号:TF123.7

文献标识码:A

近几年,随着移动电话、手提电脑、计算机及其它电子设备的迅猛发展,市场对超细镍粉的需求不断上升,因此,研究超细镍粉的制备工艺具有重要的意义.制备超细镍粉的方法很多,主要有羟基镍法、蒸馏法、溶液还原法及高温热解法等.本文采用草酸镍沉淀—真空热分解法制备超细镍粉,并对超细草酸镍在沉淀过程中的颗粒大小及形貌进行了研究^[1-2].

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍、氨水、草酸、乙醇及分散剂 PVP 和聚乙二醇(PEG),均为分析纯.

仪器:BECKMAN COULTER LS230 激光粒度分析仪(美国)、JSM-5910 扫描电子显微镜(日本)、JC202-T 台式干燥箱.

1.2 试验方法

称取一定量的镍盐,配制成 0.5mol/L 的镍溶液.将草酸配成溶液,然后加氨水制成草酸铵溶液,并调至所需的草酸铵浓度和 pH,最后分别采用如

下两种加料方式制备草酸镍粉末:(1)在 3 L 烧杯中加入一定量的镍溶液,然后加适量的分散剂,在室温下保持一定的搅拌速度,缓慢加入草酸铵溶液;(2)在 3 L 烧杯中加入一定量草酸铵溶液,然后加适量的分散剂,在室温下保持一定的搅拌速度,缓慢加入镍溶液.待反应完成后,进行抽滤.先用乙醇洗涤沉淀数次,然后在 110℃ 下烘干 12 h,再自然冷却至室温,最后将所得样品进行测定分析.

1.3 分析方法

用 BECKMAN COULTER LS230 激光粒度分析仪测定样品粒度;样品经超声波分散、表面镀金后,在 JSM-5910 扫描电子显微镜下进行形貌观测.

2 结果与讨论

2.1 加料方式对草酸镍形貌和粒径的影响

在 25~40℃ 下,当 NiSO_4 溶液浓度为 0.5 mol/L, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 为 1.5mol/L,在 1 L NiSO_4 溶液中分别添加 PVP 和 PEG 6.2 g,草酸铵溶液初始 pH 为 4.0 时,加料方式对草酸镍形貌和粒径的影响如

收稿日期:2006-07-03

作者简介:顾珩(1966-),男,江苏盐城人,高级工程师,硕士.

图 1 所示. 由图 1 可以看出,加料方式不同,制备出的草酸镍粒子的结构也不同. 当采用第 1 种加料方式时,制备出的草酸镍颗粒大小均匀,单一颗粒粒径小于 $0.5\ \mu\text{m}$;当采用第 2 种加料方式时,制备出的草酸镍为无定型,单一颗粒粒径较小,但团聚严重. 虽然采用第 1 种加料方式制备出的草酸镍单一颗粒粒径比第 2 种加料方式大,但考虑到形貌和粒径两方面的因素,选用第 1 种加料方式制备草酸镍粉末.

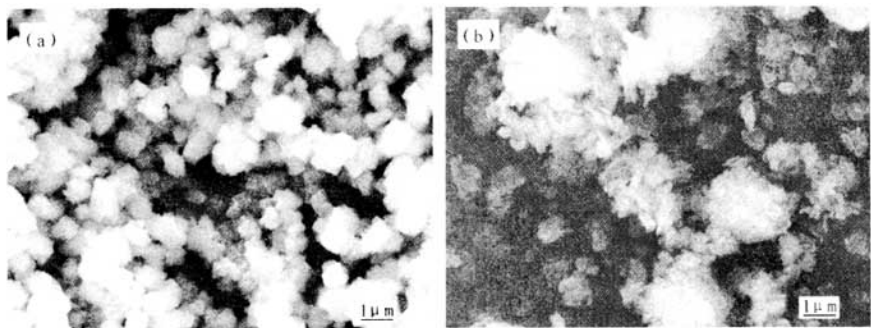


图 1 不同加料方式所制的草酸镍粒子电镜照片
(a)第 1 种加料方式; (b)第 2 种加料方式
Fig. 1 TEM micrographs a and b of nickel-oxalate at different methods
(a) By method one; (b) By method two

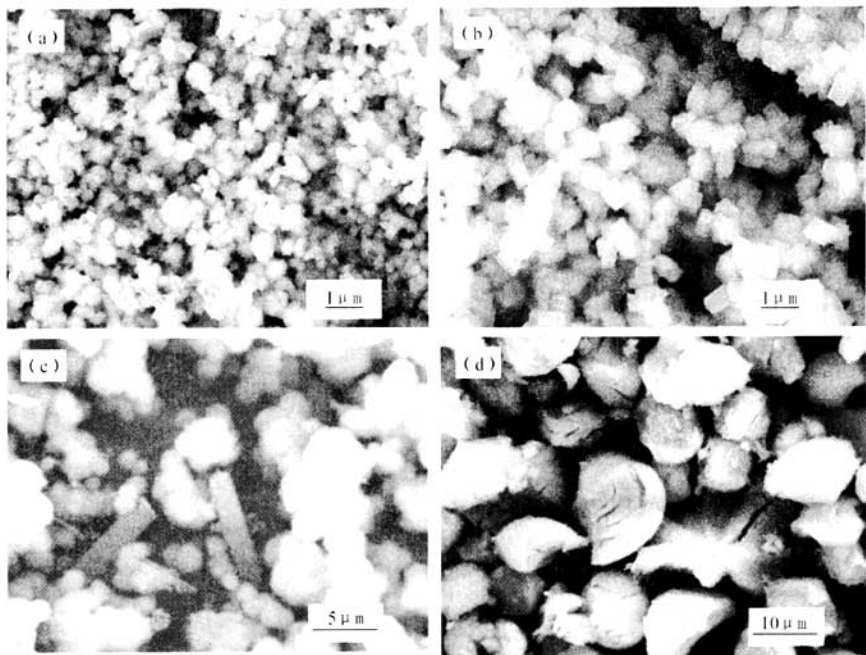


图 2 不同草酸铵溶液初始 pH 的草酸镍粒子的扫描电镜照片
Fig. 2 TEM micrographs of nickel-oxalate at different starting pH of ammonia-oxalate
(a) pH=4.0; (b) pH=6.0; (c) pH=7.5; (d) pH=10.2

2.2 草酸铵溶液的初始 pH 对草酸镍颗粒大小及形貌的影响

在 25~40℃ 下,当硫酸镍溶液浓度为 0.5 mol/L, $[C_2O_4^{2-}]$ 为 1.5 mol/L,在 1 L 硫酸镍溶液中分别加入 PVP 和 PEG 6.2 g 时,采用第 1 种加料方式时,草酸铵溶液初始 pH 对草酸镍颗粒大小及形貌的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出,沉淀粉末呈均匀分散状态,且草酸铵溶液的初始 pH 不同,粉末的形貌和大小也不同。当草酸铵溶液呈酸性时,草酸镍粉末为类球形,单一颗粒粒径约为 80 nm,团聚体粒径为 0.3~0.5 μm;当草酸铵溶液呈碱性时,草酸镍粉末由类球形过渡到弯月型,单一颗粒粒径也逐渐增大为 1~2 μm,团聚体粒径为 3~5 μm。由此可见,草酸铵溶液的初始 pH 对草酸镍粒子的形貌和大小的影响很大。当草酸铵溶液初始 pH 为 4.0 时,草酸镍粉末呈球形,粒径最小。

2.3 分散剂种类和添加量对草酸镍形貌和粒径的影响

在 25~40℃ 下,当 $NiSO_4$ 溶液浓度为 0.5 mol/L, $[C_2O_4^{2-}]$ 为 1.5 mol/L,草酸铵溶液初始 pH 为 4.0 时,采用第 1 种加料方式,分散剂种类及添加量对草酸镍形貌和粒径的影响如图 3 所示。图 3(a)为 1 L $NiSO_4$ 溶液中添加 PVP 6.2 g 和

PEG 3.0 g;图 3(b)为 1 L $NiSO_4$ 溶液中添加 PVP 6.2 g 和 PEG 6.2 g;图 3(c)为 1 L $NiSO_4$ 溶液中添加 PVP 6.2 g 和 PEG 10.0 g;图 3(d)为 1 L $NiSO_4$ 溶液中添加 PEG 6.2 g。由图 3 可以看出,分散剂的种类及添加量对草酸镍粒子形貌的影响不大,仅对颗粒大小有影响。由图 3(a)和图 3(b)可知,随着 PEG 添加量的增加,草酸镍颗粒粒径减小,但当 PEG 添加量达到一定量时,如继续增加 PEG 的用量,颗粒粒径变化不大,单一颗粒的粒径均小于 0.5 μm,如图 3(b)和图 3(c)所示。由图 3(d)可知,当只添加 PEG 时,草酸镍颗粒粒径变大。由此可知,PVP 对控制草酸镍颗粒大小有很大影响,PEG 的加入对减小草酸镍颗粒粒径起辅助作用。在 1 L $NiSO_4$ 溶液中分别添加 PVP 和 PEG 6.2 g 时,可以制得尺寸均一,形貌较好的草酸镍粉末。由于分散剂吸附于固-液界面上,降低了界面自由能,使自发凝聚减弱;同时形成了一层结实的溶剂化膜,阻碍了颗粒间互相接近,有利于粒径减小。试验结果表明:在 1 L $NiSO_4$ 溶液中分散剂 PVP 和 PEG 的用量分别为 5.5~7.0 g 较合适。用量小,则沉淀颗粒分散不充分;用量过大,则溶液粘度太大,离子分散困难,难以生成沉淀。

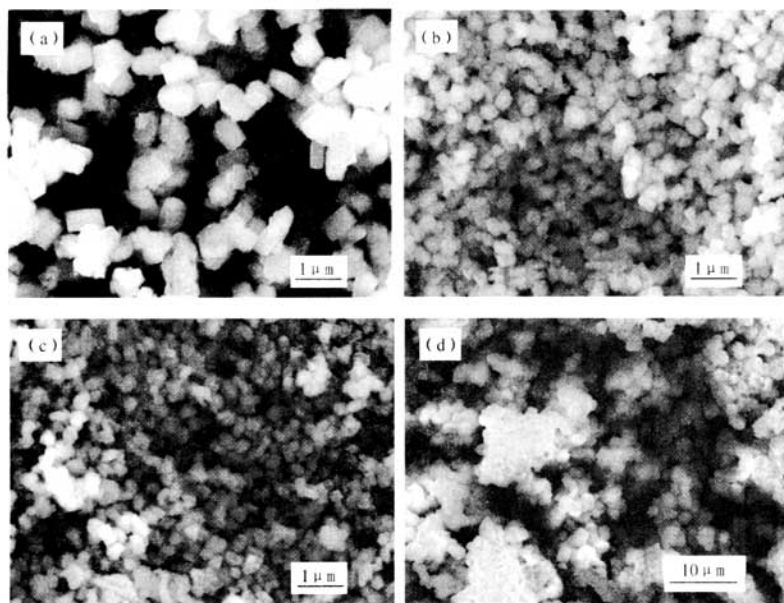


图 3 分散剂种类和添加量不同的草酸镍粒子的扫描电镜照片

Fig. 3 TEM micrographs of nickel-oxalate at different variation and content of additives

2.4 镍盐的种类对草酸镍形貌和粒径的影响

在25~40℃下,当 $[\text{Ni}^{2+}]$ 为0.5 mol/L, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 为1.5 mol/L,在1 L镍盐溶液中分别添加PVP和PEG 6.2 g,草酸铵溶液初始pH为4.0时,采用第1

种加料方式,镍盐的种类对草酸镍形貌和粒径的影响如图4所示.由图4可以看出,镍盐的种类对草酸镍粒子形貌的影响不大,仅对颗粒大小有一定影响;用硫酸镍制得的草酸镍颗粒的粒径最小.

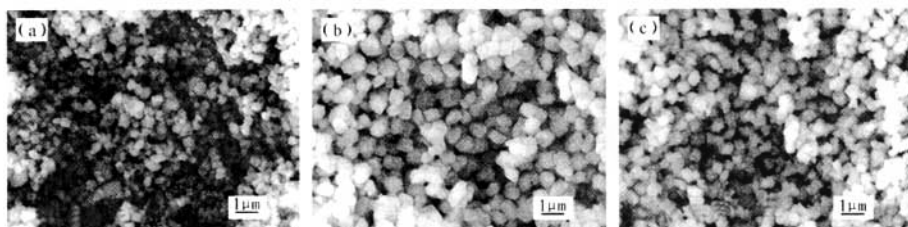


图4 不同种类的镍盐所制的草酸镍粒子的电镜照片

(a) 硫酸镍; (b) 硝酸镍; (c) 醋酸镍

Fig. 4 TEM micrographs of nickel-oxalate at different variation of nickel-salts

(a) nickel sulfate; (b) nickel nitrate; (c) nickel acetate

3 结 论

加料方式及草酸铵溶液的初始pH对草酸镍形貌和大小的影响很大,而镍盐及分散剂的种类对草酸镍颗粒大小有一定的影响.当草酸铵溶液初始pH值为4、硫酸镍浓度为0.5 mol/L及在1 L NiSO_4 溶液中分别添加分散剂PVP和PEG 6.2 g时,以草酸铵溶液向硫酸镍溶液中加入的方式,可制

得呈类球形的、均匀分散的、粒径为0.3~0.5 μm的草酸镍粉末.

参考文献:

- [1] 李杏英,刘志强,林衍洲. 制备超细镍粉的研究进展[J]. 广东有色金属学报,2005,15(1): 19-21.
- [2] 童长钊,李启厚,赖复兴,等. 超细草酸镍粒子的制备及形状和粒度控制[J]. 湿法冶金,2003,22(1): 22-27.

Control of the particle shape and size in the process of precipitation of ultrafine nickel oxalate

GU Heng, LIU Zhi-qiang, LI Xing-ying, CHENG Huai-jie

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Under the condition of nickel-salt as starting material and ammonia-oxalate used as precipitation producing ultrafine nickel oxalate, this paper studies the main factors that have effect on the particle size and shape of nickel-oxalate. The experimental results show that: the shape and size of nickel-oxalate depend on the feeding method and initial pH of ammonia-oxalate; the variety of nickel-salt and dispersant affect sizes of particle. As the initial ammonia-oxalate pH 4, the concentration of NiSO_4 0.5 mol/L, the content of additives PVP and PEG 6.2 g in the middle of 1 L nickel-sulfate, ammonia-oxalate is fed to nickel-sulfate, spherical and averaged nickel-oxalate particales with particle size of 0.3—0.5 μm are produced.

Key words: ultrafine nickel; nickel oxalate; particle size; particle shape