

正、反沉淀方式 对草酸镍颗粒真空热分解制备镍粉的影响*

刘志强, 陈怀杰, 李杏英

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510650)

摘 要: 采用正、反沉淀方式, 将镍盐与草酸铵反应可制备出草酸镍沉淀颗粒, 在真空条件下将草酸镍热分解可制得镍粉。采用 TG, SEM 和 XRD 等测试方法对制备过程中的各产物进行表征, 结果表明: 采用正沉淀方式, 可制得球形度好、均匀分散的、粒径 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的镍粉。

关键词: 沉淀方式; 草酸镍; 真空热分解; 镍粉

中图分类号: TF131

文献标识码: A

超细镍粉因具有表面活性高及导电性和导热性好等优点, 而在催化剂、电池材料及硬质合金粘结剂等许多领域具有广泛的应用前景^[1-2]。目前, 制备超细镍粉的方法主要有羰基法、气相还原法、电解法、加压还原法和喷雾热分解法等^[3-7]。本文介绍的是在真空条件下将草酸镍热分解来制备镍粉, 研究了正、反沉淀方式对镍粉的影响。

1 实验部分

1.1 镍粉的制备

室温下, 在 1 L NiSO_4 溶液 ($[\text{NiSO}_4] = 0.5 \text{ mol/L}$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.5 \text{ mol/L}$) 中分别添加 PVP 和 PEG 各 6.2 g , 然后分别采用如下 2 种沉淀方式制备草酸镍粉末, 草酸铵溶液初始 $\text{pH} = 4.0$ 。

正沉淀方式: 在 3 L 烧杯中加入一定量的镍溶液, 然后加入适量的分散剂, 在室温下保持一定的搅拌速度, 缓慢加入草酸铵溶液, 生成草酸镍沉淀颗粒。

反沉淀方式: 在 3 L 烧杯中加入一定量的草酸铵溶液, 然后加入适量的分散剂, 在室温下保持一定的搅拌速度, 缓慢加入镍溶液, 生成草酸镍沉淀颗粒。

将上述制得的草酸镍沉淀抽滤后, 用乙醇洗涤数次, 然后在 110°C 下烘干 12 h , 再自然冷却至室温, 可制得草酸镍粉末。将一定量的草酸镍粉末装入刚玉烧舟中, 放入真空炉内, 然后抽真空, 充入氩气 (纯度 99.9%), 再抽真空, 最后在一定温度下将草酸镍进行热分解, 可制得镍粉。

1.2 分析与检测

用 JSM-5910 扫描电子显微镜测试草酸镍颗粒的粒径和形貌; 用日本理学 D/MAX1200 型 X 射线衍射仪测定不同煅烧温度下产物的物相组成; 用 NETZSCH TG209 对制备的草酸镍进行热重及差热分析, 测试条件: 在氮气 (纯度 99.9%) 气氛下, 通气速率为 100 mL/min , 升温速率为 10°C/min 。

2 结果与讨论

2.1 沉淀方式对草酸镍组成和结构的影响

采用不同沉淀方式制备的草酸镍粉末的 XRD 和 SEM 如图 1 和图 2 所示。从图 1 可看出, 用反沉淀方式制备的草酸镍的晶型为无定型, 用正沉淀方式制备的草酸镍晶化程度较好。从图 2 可看出, 沉淀方式不同, 制备的草酸镍的粒子大小和形貌也不同。采用正

收稿日期: 2007-12-05

* 基金项目: 广东省科技计划项目 (2004A10701002)

作者简介: 刘志强 (1973—), 男, 湖北赤壁人, 高级工程师, 硕士。

沉淀方式制备的草酸镍颗粒大小均匀,单一颗粒粒径小于 $0.5\ \mu\text{m}$;采用反沉淀方式制备的草酸镍的晶型为无定型,单一颗粒粒径较小,团聚严重.考虑到形貌和粒径的因素,选用正沉淀方式制备草酸镍.

将正、反沉淀制得的草酸镍进行热重及差热分析,结果如图3所示.从图3的热重分析(TG)可以算出在 $200\sim 250\ ^\circ\text{C}$ 之间的差热分析曲线上出现了一个较窄的吸热峰,这归属于 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中 y 个配位水的脱除,由反沉淀方式制备的草酸镍的晶型为无定型,结晶水含量多.用正、反沉淀制备的草酸镍在室温至 $400\ ^\circ\text{C}$ 左右热分解过程中的失重率分别为 62.55% 和 65.56% ,两试样在分解过程中的失重率相差不大,说明由正、反沉淀制得的草酸镍的组

成基本一致,只是结晶程度不同.

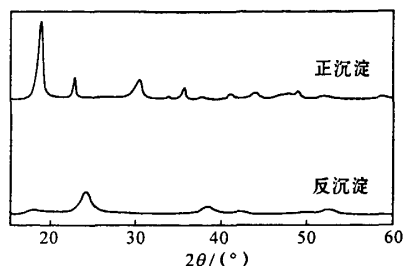


图1 不同沉淀方法制得草酸镍的XRD

Fig.1 XRD patterns of nickel oxalate obtained by different precipitation methods

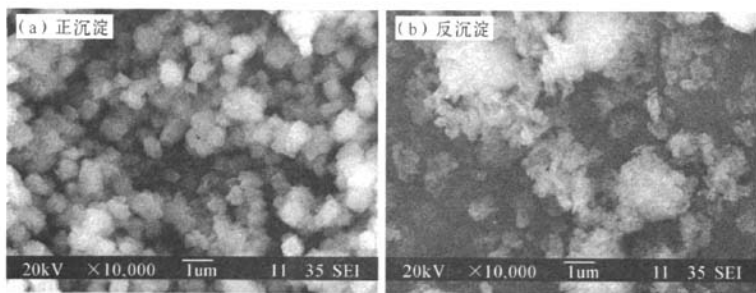


图2 不同沉淀方法制得草酸镍的SEM图

Fig.2 SEM micrographs of nickel-oxalate obtained by different precipitation methods

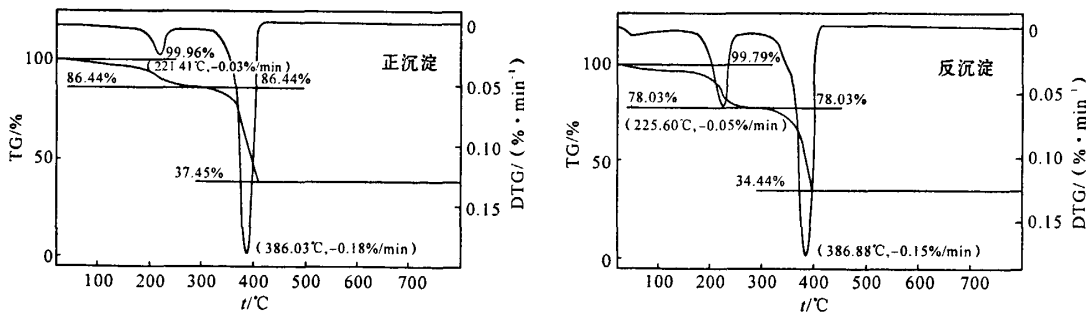


图3 草酸镍的热重及差热分析图

Fig.3 The TG-DTA analysis results of nickel oxalate by positive and counter precipitation

2.2 真空热分解温度对草酸镍分解的影响

从图3可看出,前驱体草酸镍粉末在升温过程中一直失重,其分解分为两个过程:在 $200\sim 250\ ^\circ\text{C}$ 之间的差热分析曲线上出现了一个较窄的吸热峰,

热重分析曲线上对应的温度范围内出现了 13.56% 和 21.97% 的失重,这归属于 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中 y 个配位水的脱除.在 $300\sim 400\ ^\circ\text{C}$ 之间出现了一个尖锐的吸热峰,伴随着 $44\%\sim 48\%$ 的失重,这归属于 NiC_2O_4 的分解,其分解为镍粉的过程为一步反应.

当分解温度高于 400 ℃ 时,热重曲线平稳,表明在 400 ℃ 之前草酸镍已经彻底分解。

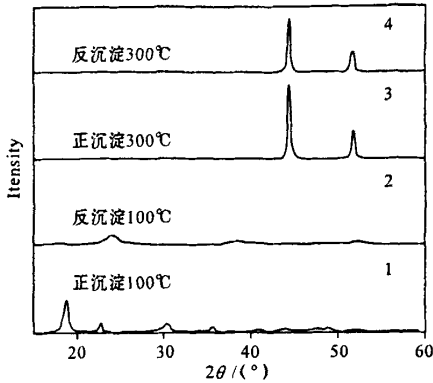


图 4 草酸镍在不同温度下分解制得镍粉的 XRD
Fig. 4 XRD patterns of the nickel powder by nickel oxalate decomposed at different temperatures

图 4 是用正、反沉淀制备的草酸镍在不同温度下热分解 30 min 的 X 射线衍射图谱。将图 4 中的图谱与 1CPDS 卡对照,发现只有图谱 3 和图谱 4 与面心立方结构 Ni 的衍射数据吻合,说明在 300 ℃ 下将

正、反沉淀制备的草酸镍进行热分解,其产物均为单一的面心立方结构镍;图谱 1 和图谱 2 没有面心立方结构 Ni 的衍射峰,说明在 100 ℃ 下热分解的产物不是镍。将图谱 3 和图谱 4 比较后发现,图谱 3 的衍射峰更为尖锐,且晶面间距有所增大,这说明用正沉淀方式制备的草酸镍在此温度下热分解所得镍粉,其结晶更完整。将正、反沉淀制备的草酸镍分别在 100 ℃ 和 300 ℃ 热分解,其产物进行 XRD 定量分析,镍粉含量(质量分数)分别为 0,0.99%,94%,这说明在 100 ℃ 热分解的产物中没有镍粉。如果分解温度过低,草酸镍分解不完全;如果分解温度过高,镍粉容易产生硬团聚使颗粒长大。因此,热分解温度为 300 ℃ 较合适。

2.3 不同草酸镍形貌对镍粉形貌的影响

图 5 为用正、反沉淀制备的草酸镍在不同温度下热分解制得的镍粉的 SEM 图。从图 5 可看出,无论是用反沉淀还是用正沉淀制得的草酸镍,随着分解温度的升高,镍粉之间均出现粘结、局部融化的现象;先驱体颗粒经过热分解后均发生了一定程度的收缩,但均保持了原有形貌,镍颗粒的基本尺寸由草酸镍颗粒的尺寸决定;采用正沉淀方式制备的镍粉颗粒均匀、球形度好,粒径为 0.3~0.5 μm。

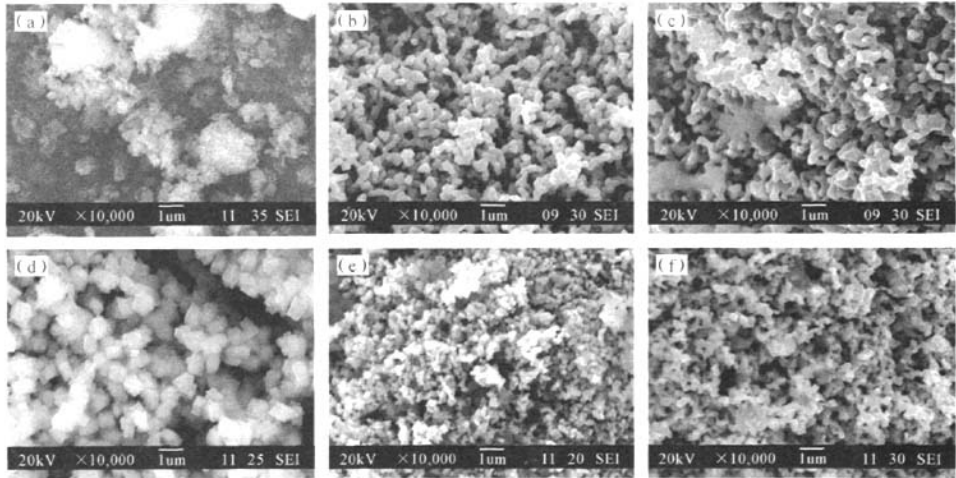


图 5 草酸镍及其在不同温度下分解制得的镍粉的 SEM 图
(a) 反沉淀草酸镍; (b) 镍粉(反沉淀 300℃); (c) 镍粉(反沉淀 400℃);
(d) 正沉淀草酸镍; (e) 镍粉(正沉淀 300℃); (f) 镍粉(正沉淀 400℃)
Fig. 5 SEM images of the nickel powders prepared by nickel oxalates decomposed at different temperatures

3 结 论

采用正沉淀和反沉淀制备的草酸镍的组成基本相同,只是晶化程度和结晶水含量不同;沉淀方式对草酸镍形貌和大小的影响很大;用正沉淀方式,可制得球形度好、均匀分散的、粒径 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的镍粉。

参考文献:

[1] 陈振兴.超细镍粉制备技术[J].湖南有色金属,1995,11(6):41-42.

[2] 唐献民.超细镍粉产不足需,市场看好[J].世界有色金属,2001(2):48.

[3] IWAI K, YASUDA H. Carbonyl nickel powder [J]. New Materials & New Processes, 1985, 3: 241.

[4] STOPIC S, ILIC I, USKOKOVIC P. Preparation of nickel submicron powder by ultrasonic spraypyrolysis [J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1996, 32(1): 59.

[5] 姜力强, 张晓忠, 毛信表, 等. 超细镍粉电解制备工艺研究[J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(1): 87-91.

[6] 赵奇金, 李日辉, 赵德厚, 等. 低氯硫酸镍电解液生产镍粉[J]. 粉末冶金技术, 1997, 15(3): 186-163.

Positive, counter precipitation method in the process of ultrafine nickel powder prepared by vacuum thermal decomposing from the precursor

LIU Zhi-qiang, CHEN Huai-jie, LI Xing-ying

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Using positive, counter precipitation methods, the particle size of nickel oxalate was controlled by adding surfactant, adjusting temperature and pH value. Nickel powder was obtained by vacuum thermal decomposition processes from the precursor. The TG-DTG, SEM, XRD techniques were used to carry out the analysis of the products. The results showed that the positive precipitation was superior to the counter precipitation. The nickel powder with particle size of $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ was obtained.

Key words: precipitation method; nickel oxalate; vacuum thermal decomposition; nickel powder