

文章编号:1673-9981(2011)02-0159-05

凝胶-溶胶法制备单分散菱柱形草酸镍的研究

徐毅¹, 刘志宏²

1. 深圳市中金岭南有色金属股份公司丹霞冶炼厂, 广东 仁化 512300;

2. 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083

摘 要:以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 凝胶为前驱体, 采用凝胶-溶胶法制备了单分散菱柱形二水草酸镍. 采用 SEM, XRD 等方法及 ImageTool 图像分析软件, 对所制备的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末形貌及形成机理等进行了研究. 结果表明, 控制适当条件, 可使 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒在低过饱和度下均匀生长, 其形成机理为溶解-再结晶; 随温度升高, 粉末粒度增大, 单分散性降低; 温度较低时, 粉末颗粒接近球形; 在 313K 制备的粉末为 α 型 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 粉末的粒度分布范围为 $0.45 \sim 0.90 \mu\text{m}$.

关键词:制备; 二水草酸镍; 凝胶-溶胶法; 菱柱状形貌

中图分类号: TF123.121

文献标识码: A

微米或纳米尺度的镍及其化合物粉末, 在电子、磁性材料、催化剂等领域应用广泛, 其制备技术一直是研究的热点^[1-4]. 为满足不同应用的要求, 制备中必须对粉末形貌、粒度及晶体结构等进行控制, 单分散粉末的制备是研究者们长期追求的目标之一^[5]. LaMer^[6] 提出了湿化学法制备单分散粉末的模型, 其要点为: 通过对体系过饱和度的精确控制, 将形核与晶核长大过程分开, 粉末颗粒在一次形核的基础上, 按生长而非团聚方式长大. LaMer 模型一般只适用于极稀溶液体系, 难以应用于工业生产. 在浓度较高的体系中, 颗粒间静电斥力较弱, 其相互间团聚难以避免. 为了解决这一问题, Tadao Sagamoto^[7] 提出了制备单分散粉末的凝胶-溶胶法 (Gel-Sol), 其思路为: 首先通过水解或其他沉淀方法, 将高浓度金属盐溶液制备成凝胶, 然后再将凝胶进一步转化为溶解度更低的溶胶, 实现粉末颗粒形核与生长在低的过饱和度下进行, 满足 LaMer 模型制备单分散粉末条件的要求. 此外, 在溶胶颗粒形成中, 由于凝胶的阻隔作用, 也可避免其颗粒间的团聚发生. 截至目前, 已采用凝胶-溶胶法制备出单分散 $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[8], CdS ^[9-11], Fe_2O_3 ^[7, 12-17],

TiO_2 ^[18-22] 等粉末.

金属镍及其氧化物粉末可通过前驱体草酸镍热分解制备, 其形貌与粒度对前驱体具有“继承性”. 因此, 单分散草酸镍粉末的制备, 是制备高质量金属镍及其氧化物粉末的关键步骤. 本文研究了一种以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 凝胶为前驱体, 加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 使其转化为 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶胶, 即凝胶-溶胶法制备单分散二水草酸镍粉末的方法. 同时, 研究了粉末颗粒的形成机理, 以及温度对粉末形貌与粒度的影响.

1 实验部分

1.1 原料

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 均为试剂级 (由日本 Nacalai Tesque 公司生产, 未进一步提纯); 去离子水.

1.2 粉末制备

粉末样品制备分为 3 步, 各步骤及其固定条件为:

第 1 步: 将 100 mL 0.2 mol/L NiCl_2 溶液加入反应器中加热至 313K, 溶液 $\text{pH}_{313\text{K}}$ 值为 5.75. 然后,

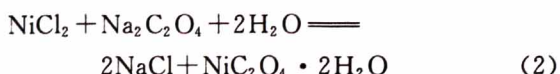
收稿日期: 2011-05-16

作者简介: 徐毅 (1958--), 男, 重庆人, 高级工程师, 硕士.

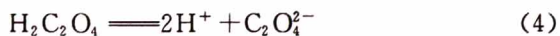
在搅拌条件下,快速加入 30 mL 1 mol/L NaOH 溶液,按反应(1)生成浅绿色 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 凝胶,其溶度积 $K_{\text{SP},298\text{K},\text{Ni}(\text{OH})_2} = 5.48 \times 10^{-16}$,平衡后体系 $\text{pH}_{313\text{K}}$ 值增至 6.64.



第2步:由于 NaOH 的加入量不足以使全部 Ni^{2+} 水解沉淀,根据加入的 NaOH 量,可计算出 Ni^{2+} 剩余浓度为 0.0385 mol/L;以 1 mL/min 的速度滴加 20 mL 0.25 mol/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,剩余的游离 Ni^{2+} 依反应(2)生成 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶核,其溶度积 $K_{\text{SP},298\text{K},\text{NiC}_2\text{O}_4} = 4 \times 10^{-10}$,至此,体系 $\text{pH}_{313\text{K}}$ 增加至 7.36.



第3步:在控制体系 $\text{pH}_{313\text{K}}$ 值为 6.0 的条件下,将 0.2 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液通过带 pH 控制器的计量泵(EH/W,日本 Iwaki 公司),滴入反应器中,使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 凝胶通过下列反应(3)~(6)逐步转化为 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶胶.



$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的滴加速度,可根据 pH 值偏离设定值的大小,通过反应(3)~(6)的耦合自动调节.当 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的滴加速度快,使体系的 pH 值达到或低于设定值时,自动停止滴加,此时,反应(3)会加速正向进行,体系 pH 值增高,又恢复滴加,滴加速度与 pH 值正向偏离设定值的大小成正比.因此,反应

可在基本恒定的 pH 值下进行,保证了 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒在稳定的过饱和度下生长.

1.3 样品表征

采用 SEM(Hitachi S-800)观察样品形貌;采用 Imagetool 图像分析软件,通过测量 SEM 照片中 100 个粉末颗粒来确定其长度、宽度及轴向比(长度/宽度);采用 XRD(Shimadzu XRD-600,铜靶 $K\alpha$)对样品进行物相鉴定.

2 实验结果及分析

2.1 粉末颗粒的形成机理

图 1(a)为第1步制得的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 凝胶的形貌图.图 1(a)与图 3 XRD 分析表明,凝胶的物相为 β 型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (JCPDS 14-117),其形貌为直径 30~100 nm 的球形颗粒,颗粒间呈网状结构.图 1(b),(c)分别为第3步加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 20,40 min 后,制得的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒的 SEM 照片.图 1(b),(c)及图 3 XRD 分析表明,随 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加入, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 凝胶逐渐消失,至 40 min 后,已完全转化为 α 型 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 25-0281).图 1(b)还表明,二水草酸镍颗粒在生长过程中被 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 凝胶所包裹,避免了颗粒团聚.对图 1(c)所示样品陈化 2 h 后,其 SEM 和 XRD 分析表明,粉末颗粒的形貌与晶体结构没有变化.以上研究结果表明, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末形成的机理为溶解-再结晶(Dissolution-Recrystallization),如式(3)~(6)所示.

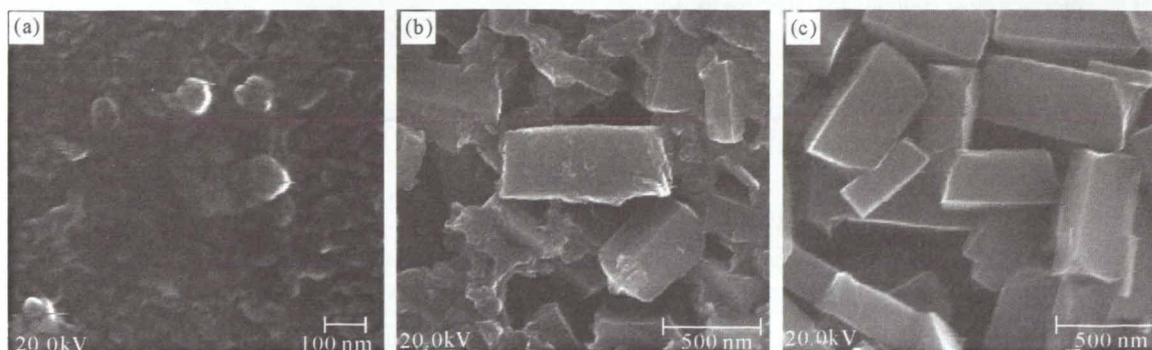


图1 固定条件下样品的 SEM 照片

(a) 加入 NaOH 溶液后;(b)加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 20min 后;(c)加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 40min 后

Fig. 1 SEM photographs of precipitates under control conditions

(a) after adding NaOH solution;(b),(c) after adding $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution for 20 and 40 min, respectively

2.2 粉末的表征

所制备的粉末形貌如图 2 所示. 图 2(b)为采用图像处理软件 Imagetool,对图 2(a)中的颗粒进行测量,以此为依据绘制的粉末颗粒形貌示意图. 图 2 表明,颗粒形貌为菱柱形,菱形底面的两对夹角分别为 106°和 74°,已知菱边长 b 和柱高 l ,可推导出颗粒体积 V 的计算公式,如式(7)所示.

$$V=2b^2l\cos53^\circ\cos37^\circ=0.96b^2l \tag{7}$$

对 Imagetool 测定结果进行统计处理得到,固定条件下制备的粉末颗粒底面菱边长平均值为 0.32 μm ,柱高平均值为 0.65 μm ,菱边长与柱高的比值(b/l)为 0.49,考虑测量与统计误差,取值 0.5.

图 3 为所制备的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒的 XRD 图. 图 3 表明,制备的样品为 α 型 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 25-281),属单斜 (Monoclinic) 晶系, $a=1.1775 \times 10^{-9} \text{ m}$, $b=5.333 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c=9.833 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\beta=127.2^\circ$.

测量粉末 SEM 照片中 100 个颗粒的粒径,所得结果绘制成粉末粒度频率分布图,如图 4 所示. 由图 4 可知,粉末的平均粒度为 0.65 μm ,粒度分布范围为 0.45~0.90 μm . 根据统计结果计算,其单分散性指标 $\sigma(\sigma=D_{84.13}/D_{50})$ 值为 1.22,这表明按 1.2 节所述条件制备的粉末的单分散性较好.

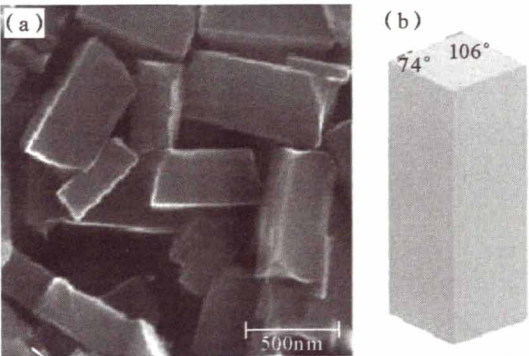


图 2 粉末形貌
(a) SEM 照片;(b)颗粒形貌示意图

Fig.2 Morphology of powders
(a) SEM photographs;
(b) Schematic diagram of typical particle morphology

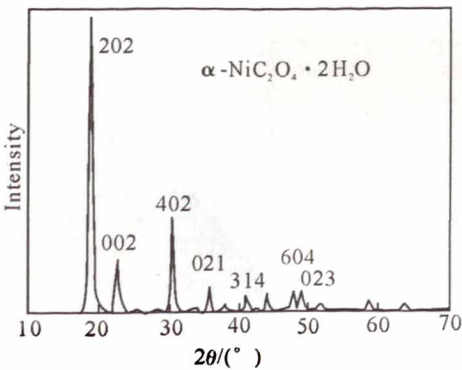


图 3 粉末的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of powder prepared under control conditions

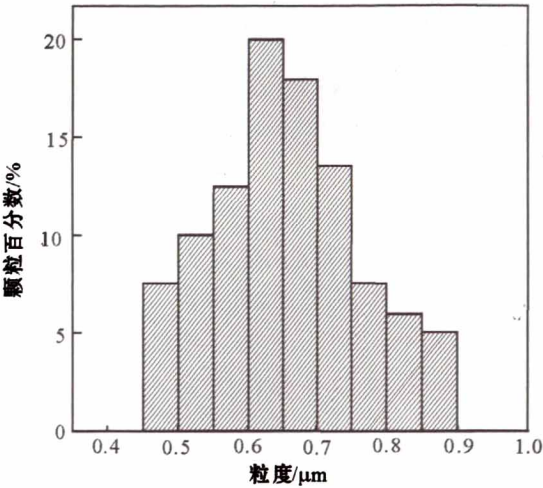


图 4 粉末的粒度分布

Fig.4 Size distribution of powders

2.3 温度的影响

在 1.2 节粉末的制备中,将反应温度分别改为 293K 和 333K 进行试验,所制得的粉末形貌如图 5 所示. 粉末粒度与形貌参数的统计结果列于表 1.

图 5 与表 1 表明,温度对颗粒的形貌与粒度均有较大影响. 随温度升高,粉末粒度增大、单分散性降低. 图 5 显示,不同温度下,颗粒形貌均为菱柱形,但在 293K 低温下,菱边长与柱高的比值(b/l)较大,形貌接近类球形,而在 313K 和 333K 下,其值均为 0.5 左右.

表 1 温度对粉末形貌及粒度的影响

Table 1 Effect of temperatures on morphology and size of powders prepared

T/K	草酸溶液加入后时间/min	粒度分布范围/ μm	$D_{50}/\mu\text{m}$	b/l	σ
293	136	0.21~0.37	0.30	0.70	1.17
313	70	0.45~0.90	0.65	0.50	1.22
333	33	0.97~2.06	1.36	0.53	1.30

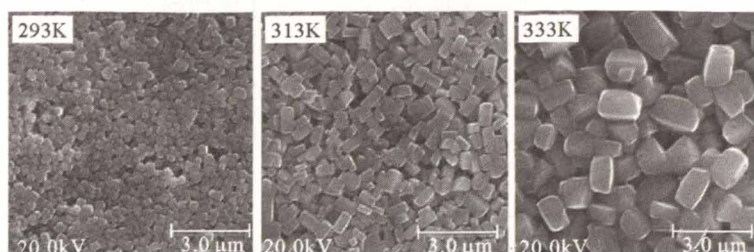


图5 不同温度下样品的 SEM 照片

Fig.5 SEM photographs of powders prepared at different temperatures

3 结 论

(1) 二水草酸镍粉末颗粒的形成机理为溶解-再结晶. 控制适当条件, 可使颗粒在低过饱和度下均匀生长. 颗粒生长过程中, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 凝胶包覆在 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒表面, 一方面作为 Ni^{2+} 的“缓释源”, 另一方面, 起到了阻隔颗粒碰撞团聚的作用.

(2) 在 313K 制备的粉末为 α 型 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 呈菱柱形, 菱形底面的两对夹角分别为 74° 和 106° . 粉末的粒度分布范围为 $0.45 \sim 0.90 \mu\text{m}$, $D_{50} = 0.65 \mu\text{m}$, 单分散性指标为 1.22.

(3) 温度对颗粒的形貌与粒度均有较大影响. 随温度升高, 粉末粒度增大, 单分散性降低; 温度较低时, 粉末颗粒接近球形.

参考文献:

- [1] WANG Weining, ITOH Yoshifumi, WULED I Lengoro, et al. Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2004 (111): 69-76.
- [2] CHOU Kansan, HUANG Kuocheng. Studies on the chemical synthesis of nanosized nickel powder and its stability[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2001 (3): 127-132.
- [3] LI Y D, LI C W, WANG H R, et al. Preparation of nickel ultrafine powder and crystalline film by chemical control reduction[J]. *Materials Science and Physics*, 1999 (59): 88-90.
- [4] GAO Jinzhang, GUAN Fei, ZHAO Yanchun, et al. Preparation of ultrafine nickel powder and its catalytic dehydro-genation activity[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001 (71): 215-219.
- [5] GOIA V Dan, MATIJEVIC Egon. Preparation of mono-dispersed metal particles [J]. *New J Chem*, 1998: 1203-1215.
- [6] PRIVMAN Vladimir, GOIA V Dan, PARK Jongsoon, et al. Mechanism of formation of monodispersed colloids by aggregation of nanosize precursors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999(213): 36-45.
- [7] SUGIMOTO Tadao, WANG Yingsheng, ITOH Hiroyuki, et al. Systematic control of size, shape and internal structure of mono-disperse $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998(134): 265-279.
- [8] SUGIMOTO Tadao, ITOH Hiroyuki, MIYAKI Hideaki. Formation of monodisperse microcrystals of basic aluminum sulfate by the gel-sol method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997(188): 101-114.
- [9] SUGIMOTO Tadao, DIRIGE E Grace, MURAMUTSU Atsushi. Synthesis of uniform CdS particles from condensed $\text{Cd}(\text{OH})_2$ suspension[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995(173): 257-259.
- [10] SUGIMOTO Tadao, DIRIGE E Grace, MURAMUTSU Atsushi. Formation mechanism of uniform CdS particles from condensed $\text{Cd}(\text{OH})_2$ suspension[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995 (176): 442-453.
- [11] YANG Junmo, SHINDO Daisuke, DIRIGE E Grace, et al. High-resolution electron microscopy on thin sections of monodisperse CdS particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996(183): 295-298.
- [12] SUGIMOTO Tadao, MURAMATSU Atsushi. Formation mechanism of monodispersed $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles in dilute FeCl_3 solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996(184): 626-638.
- [13] SUGIMOTO Tadao, WALI Shuzo, ITOH Hiriuyuki, et al. Preparation of monodisperse platelet-type hematite particles from a highly condensed $\beta\text{-FeOOH}$ sus-

- pension[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996 (109): 155-165.
- [14] SUGIMOTO Tadao, WANG Yinsheng. Mechanism of the shape and structure control of monodispersed α - Fe_2O_3 particles by sulfate ions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998 (207): 137-149.
- [15] SUGIMOTO Tadao, ITOH Hiroyuki, MOCHIDA Takeaki. Shape control of monodisperse hematite particles by organic additives in the gel-sol system[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998 (205): 42-52.
- [16] KUROKAWA Haruki, SENNA Mamoru. Self-stabilization of green rust (II) as a precursor of acicular goethite particles with highest possible aspect ratio[J]. *Powder Technology*, 1999 (103): 71-79.
- [17] LIU Qingyuan, OSSEO-ASARE K. Synthesis of monodisperse α -substituted hematite particles from highly condensed metal hydroxide gels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000(231): 401-403.
- [18] SUGIMOTO Tadao, OKADA Kazumi, ITOH Hiroyuki. Synthesis of uniform spindle-type titania particles by the gel-sol method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997(193): 140-143.
- [19] SUGIMOTO Tadao, ZHOU Xingping, MURAMATSU Atsushi. Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method 1, solution chemistry of $\text{Ti}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$ complexes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002(252): 339-346.
- [20] SUGIMOTO Tadao, ZHOU Xingping. Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method 2, adsorption of OH^- ions to $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel and TiO_2 particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002 (252): 347-353.
- [21] SUGIMOTO Tadao, ZHOU Xingpin, MURAMATSU Atsushi. Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method 3, formation process and size control[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003 (259): 43-52.
- [22] SUGIMOTO Tadao, ZHOU Xingping, MURAMATSU Atsushi. Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method 4, shape control[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003 (259): 53-61.

Preparation of mono-dispersed rhombohedra-type nickel oxalate dehydrate by a gel-sol process

XU Yi¹, LIU Zhihong²

1. Dan Xia Smelter, Shenzhen Zhongjin Lingnan Nonfermet Co. LTD, Renhua 512300, China;

2. College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: Monodisperse nickel oxalate dihydrate powders of rhombohedron morphology were prepared from condensed $\text{Ni}(\text{OH})_2$ precursor by the novel gel-sol process. The morphologies and formation mechanism of the particles prepared were investigated by SEM, XRD and Imagetool software, and the results showed that by controlling appropriate conditions, nickel oxalate dehydrate particles grew equably at a lower super saturation through dissolution-recrystallization process. With the increase of temperature, the size of the powders increased, accompanied with the decrease of their mono-dispersity. At a lower temperature, the morphology of the powders was similar to spheroid. The powders made at 313 K were in the form of α type $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with a size range of 0.45-0.90 μm .

Key words: preparation; nickel oxalate dehydrate; gel-sol process; rhombohedron morphology