

亚微米球形镍粉的两步法可控制备与表征

邹俭鹏, 杨洪志, 刘如铁

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镍源, 第 1 步通过共沉淀法制得 NiC_2O_4 前驱体粉末; 然后在 H_2 气氛、中温条件下 (250~500 °C) 煅烧还原, 第 2 步制得高规则度的亚微米球形镍粉。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射、激光粒度分析等检测手段对所制备的样品形貌、显微结构进行表征。结果表明: 亚微米球形镍粉纯度高, 二次颗粒粒径约为 40 μm , 由大量大小均匀、分散性好的粒径 0.5 μm 左右的一次颗粒团聚而成, 这种结构保证了镍粉具有良好的成形性和烧结活性。随煅烧温度的升高, 结晶度逐渐升高; 亚微米球形镍粉的最佳制备工艺参数为: 镍离子浓度 0.7 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度 40 °C 和煅烧温度 500 °C。镍粉的晶粒长大活化能为 26.9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其晶粒长大机制为界面扩散控制机制。

关键词: 两步法; 显微结构; 亚微米; 球形镍粉; 晶粒长大机制

中图分类号: TF123

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2847-05

功能粉体材料已在粉末冶金、电池电极材料、电子浆料、电子器件等领域得到广泛应用, 同时也对粉末粒度提出更高要求^[1]。目前, 许多领域要求粉末粒度在亚微米级、纳米级, 并具有良好的分散性。实现颗粒形貌与粒度的有效调控已成为功能粉体制备技术发展的基础^[2]。作为重要的金属原料, 镍具有优异的磁性能、导电性能及稳定性^[3], 被广泛应用于诸多领域。如其具有的优异磁性能, 可用作磁性材料^[4]; 镍粉对金属碳化物(如 WC、TiC、TaC 等)及石墨等具有良好的润湿、压制和烧结性能, 是良好的硬质合金和金刚石胎体粘结材料^[5]; 超细镍粉表面活性高, 比表面积大, 被广泛应用于导电浆料、二次电池、化学催化剂等领域并用作电容器及镍镉电池电极材料^[6]。

目前, 镍粉的制备方法主要分为物理法和化学法。物理法主要是借助剪切、挤压等外力作用, 将金属镍粉碎成微小颗粒。该法所制备的镍粉纯度高、分散性好、粒径分布均匀^[7]; 但存在 Ni 粉粒度粗, 能耗大的缺点。化学法则以镍的化合物为原料, 借助化学反应来制备具有特定要求的镍粉, 主要包括羰基镍热分解法^[8]、蒸发-冷凝法^[9]、电解法^[10]、微乳液法^[11]、超声雾化-热分解法^[12]等。其中, 溶液化学还原法因其操作简单, 对设备要求低, 通过调控前驱体浓度、体系 pH 值、反应温度等条件, 能够实现镍粉形貌、粒度的有效调控, 有望成为镍粉的主要制备方法^[5]。K. Yu^[13]

等采用溶液还原法, 以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 用乙醇溶解 NiSO_4 与 NaOH 的生成物 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 并采用联氨作还原剂, 通过控制碱加入量、反应物浓度、反应温度和还原时间, 制备出了长度为 1~8 μm 、厚度为 0.1~0.5 μm 的棒状超细镍粉。张传福等人^[14]以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用 NaOH 或 Na_2CO_3 调节溶液 pH 值, 联氨(N_2H_4)做还原剂, 利用超声波分散制备出了形状比较规则、粒度在 300~400 nm 的超细镍粉。但溶液化学还原法 NiSO_4 初始浓度较低, 使得镍粉产率相对较低, 且反应多以水合肼或联氨作为还原剂。水合肼或联氨具有毒性, 反应废液排放到江河中, 会使河水中肼含量严重超标, 严重危害人们的身体健康, 并对环境造成破坏。

本实验基于溶液化学还原法的基础上, 采用绿色、环境友好的工艺路线, 在水溶液镍盐中加入草酸盐沉淀剂 $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$) 制备前驱体沉淀物, 再将沉淀物进行干燥和煅烧还原, 得到亚微米镍粉。此法与水合肼还原硫酸镍的传统制备镍粉方法相比具有工艺简单, 实现了不同组分间原子/分子水平的均匀混合, 镍粉形貌、粒径可控, 且对环境无污染, 对实验人员无危害等优点。

1 实验

六水合硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), AR, 西陇化工股

收稿日期: 2017-09-05

基金项目: 国家国际合作项目 (2015DFR50580); 国家自然科学基金 (51274248)

作者简介: 邹俭鹏, 男, 1976 年生, 博士, 教授, 中南大学粉末冶金研究院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88830376, E-mail: zoujp@csu.edu.cn

份有限公司；草酸 (H₂C₂O₄·2H₂O)，AR，国药集团化学试剂有限公司；氢氧化钠 (NaOH)，AR，西陇化工股份有限公司；聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)，AR，湖南汇虹试剂有限公司；硫酸 (H₂SO₄)，AR，衡阳市凯信化工试剂有限公司。

准确配制 500 mL 浓度为 1 mol·L⁻¹ 的用于调节溶液 pH 的 NaOH 溶液；准确配制浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的 NiSO₄ 溶液，并调节溶液初始 pH 值为 4.5。量取 100 mL 所配制的 NiSO₄ 溶液放入恒温槽中，并调节反应温度。在匀速搅拌的条件下，加入 0.2% (质量分数) PVP 粉末，搅拌 30 min 使其完全溶解并使溶液混合均匀；然后将等摩尔量的草酸固体一次性加入，并加入 NaOH 溶液调节体系的 pH 值，使之在 2.5~4 范围内，反应时间为 30 min，然后取出静置 12 h 后过滤，并分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤 3 次，放入恒温干燥箱中 80 °C 条件下干燥 12 h，干燥结束后标记收好样品。取适量样品放入刚玉方舟中，然后放入管式电阻炉中在 250~500 °C 的中温条件下、H₂ 气氛中还原煅烧 2 h，其升温速率为 6 °C/min，然后推入冷却端冷却 1 h 后取出，在手套箱中研磨，并用封口机将样品放入试样袋密封。

采用扫描电子显微镜 (SEM, 美国 FEI, Nova Nano SEM 230) 观察 Ni 粉颗粒的表观形貌及颗粒大小；采用激光衍射粒度分析仪表征 Ni 粉颗粒的粒径分布；利用 DX-2000 X 射线单色衍射仪 (XRD) 对样品的晶相组成进行测定，测试条件为 Cu Kα, λ=0.154 06 nm，管电压 35 kV，管电流 25 mA。

2 结果与讨论

2.1 Ni 粉的形貌及粒径分析

图 1 为经反应制得的 Ni 粉颗粒的 SEM 照片。由图 1a 可以看出，两步法所制备的 Ni 粉颗粒呈球形，大小比较均匀，分散性较好，粒径在 30~40 μm。由图 1b 可以看出，Ni 粉颗粒由大量细小的一次颗粒通过软团聚方式聚集而成，亚微米球形 Ni 粉一次颗粒大小在 0.5 μm 左右，与硬质合金中的将细小颗粒团聚成大颗粒的制粒过程相似；且由于镍粉经过中温 (250~500 °C) 煅烧，煅烧过程很有可能产生粉末颗粒间的轻微烧结作用，加强了一次颗粒软团聚行为，从而有助于保证二次颗粒具有比较规则的球形度，提高镍粉二次颗粒的流动性。微米级的二次颗粒镍粉流动性好，可更好的进行压制，成形性好；二次颗粒由亚微米级的一次颗粒团聚而成，且为软团聚，在后续的混粉过程中容易分散，无论是加入成形剂还是加入造孔剂，都非常有利于混合的均匀性；且亚微米级的一次颗粒

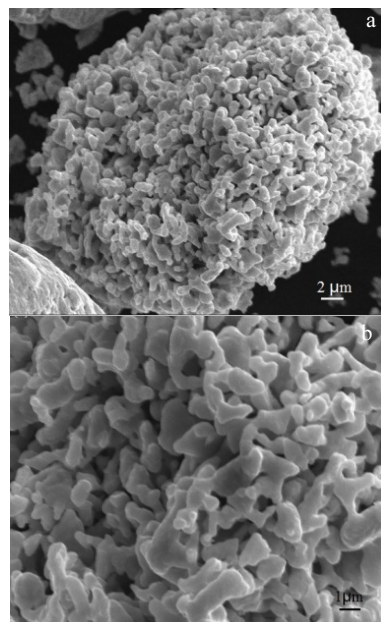


图 1 不同放大倍数下 Ni 粉颗粒的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of Ni powder particles under different magnifications

具有良好的烧结活性，能大大促进 Ni 粉的烧结进程。

由亚微米球形 Ni 粉粒度分级图可以看出，粉末分散性良好，粒径尺寸主要集中在 0.1~10 μm 范围内，中位径的双肩峰在 0.5~1 μm 之间，如图 2 所示。表明图 1a 中较大二次颗粒是由亚微米级的一次颗粒软团聚而成，在进行激光粒度分析时已被超声分散，与图 2 结果相吻合。

2.2 煅烧温度对亚微米镍粉晶化程度的影响

图 3 为亚微米球形镍粉在不同煅烧温度下的 XRD 图谱。由 XRD 图谱可知，产物衍射峰的 2θ 值分别为 44.6°, 52.0° 和 76.6°，分别对应于金属镍的 (111), (200) 和 (220) 晶面的 3 个特征峰，表明镍粉在 250 °C 煅烧后已开始晶化，但结晶还不够完善。但随煅烧温

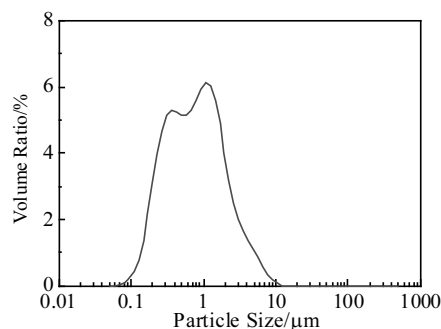


图 2 亚微米球形 Ni 粉的粒度分级图

Fig.2 Particle size classification of submicron spherical Ni powder

度的逐渐升高，这些衍射峰都不同程度的变得尖锐、峰的强度也不断增强，而其半高宽也逐渐减小，表明随着热处理温度的升高，合成镍粉的晶化程度越来越高，为面心立方结构(fcc)^[15]。同时，无其他衍射峰出现，表明由式(1)生成的NiC₂O₄通过式(2)还原及后续处理中Ni粉没有被氧化，反应所制备的Ni粉纯度高，没有任何杂质相。



根据(111)面衍射峰的宽化值，由 Scherrer 公式可以计算不同热处理温度下亚微米球形镍粉的微晶尺寸^[16]：

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

式中，*d* 为微晶尺寸，*k* 为 Scherrer 常数（半高宽时取 *k*=0.89），*β* 为衍射峰的半高宽（以弧度为单位），*θ* 为衍射角（以度为单位），*λ* 为入射光波长（0.154 18 nm）。

图 4 表明了镍粉晶粒尺寸随热处理温度升高之间的关系。由图可见，在较低温度下（低于 400 °C），镍粉晶粒的生长速度较为缓慢，250~400 °C 之间，粒径增长速度不快，所得粒子的平均晶粒尺寸在 45~74 nm 之间；当温度高于 400 °C 以后，晶粒迅速生长，表现在 XRD 谱上是衍射峰的强度越来越大，峰宽也越来越小。500 °C 时其平均晶粒尺寸接近 125 nm。这是因为镍粉在较低的温度下煅烧时，可以使界面结构在一定程度上得到松弛，但不能消除局部的晶格无序，也不能改变颗粒的内部结构，因此其生长速率较小；当温度较高时，晶格缺位、缺位簇、局部晶格无序迅速减少，生长速率迅速增大，晶格发育趋于完善。

由镍粉平均晶粒尺寸与热处理温度之间的曲线关系，可以估算出镍粉晶粒生长的活化能。

根据 Burke 推导出的晶粒生长表达式^[17]：

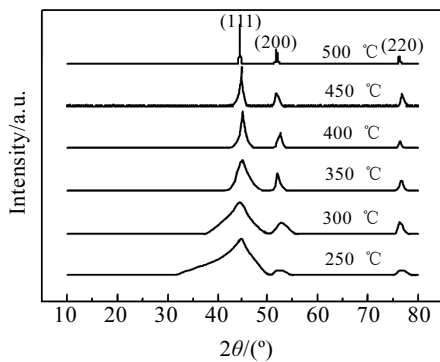


图 3 不同煅烧温度下镍粉的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Ni powder at different sintering temperatures

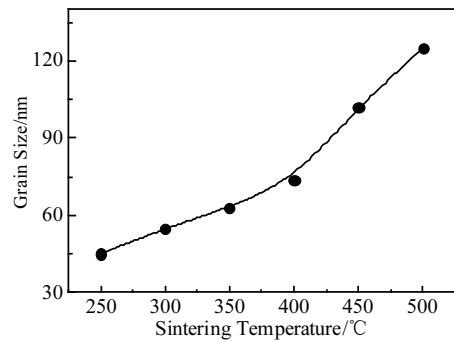


图 4 镍粉晶粒大小随煅烧温度的变化曲线

Fig.4 Changes of grain size with the sintering temperature for Ni powder

$$D^2 - D_0^2 = K_0 t^n \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

式中，*D*₀ 为晶粒初始时刻的尺寸；*D* 为煅烧时间 *t* 后的晶粒尺寸；*K*₀ 为常数；*n* 为时间指数，这里 *n*=1；*Q* 为晶粒生长活化能；*R* 为气体常数；*T* 为煅烧温度。

本实验 *t* = 2 h，*D*₀ 可近似等于 0，故上式可化为：

$$\ln D = A - Q/(2RT) \quad (5)$$

其中：*A*=1/2*n*(2*K*₀)，是与煅烧时间有关的常数。

由式(5)可见，ln*D* 与 1/*T* 呈线性关系，其直线的斜率为 -*Q*/(2*R*)，于是通过求直线 ln*D*~1/*T* (图 5) 的斜率便可求得亚微米球形镍粉晶粒生长的活化能。

对镍粉的平均晶粒尺寸 ln*D* 和热处理温度 1/*T* 进行线性回归，算得其斜率为 -0.16174，进而求得镍粉的活化能为 26.9 kJ·mol⁻¹。由于计算所得镍粉晶粒生长活化能较小，说明合成的镍粉颗粒表面活性较高，其晶粒长大主要为界面扩散控制机制^[18]。

2.3 不同镍离子浓度对亚微米球形镍粉粒度的影响

改变反应体系中 NiSO₄ 的浓度 (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 mol·L⁻¹)，经反应制备的 Ni 粉粒径与 Ni²⁺ 浓度的关

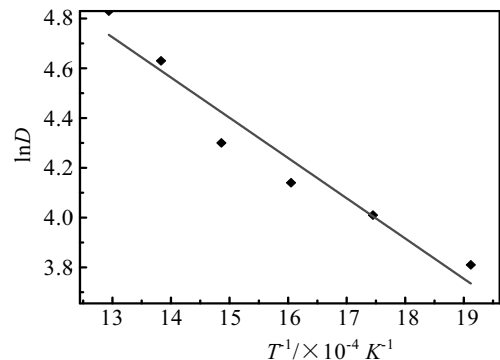


图 5 ln*D* 与 1/*T* 关系

Fig.5 Relationship between ln*D* and 1/*T*

系如图 6 所示。从图中可以看出, 随着 Ni^{2+} 浓度的增大, Ni 粉粒径逐渐减小。随着 Ni^{2+} 浓度的增大, 溶液中过饱和度增大, 成核速率增大, 导致大量晶核的形成, 使得单位体积溶液中形成的晶核数量增多, 有利于生成粒径小的镍颗粒^[11]。直到 Ni^{2+} 浓度增至 $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NiC_2O_4 的形核速率和溶解速率达到平衡, 此时由 NiC_2O_4 煅烧所得镍粉粒径不再变化, 因此, Ni^{2+} 最佳浓度为 $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.4 不同反应温度对亚微米球形镍粉粒度的影响

为了研究反应温度对亚微米球形 Ni 粉粒径的影响, 实验中控制反应温度分别为 10, 20, 30, 40, 50 °C。在不同温度下经反应制得的 Ni 粉粒径与温度的关系如图 7 所示。

随着反应温度的升高, Ni 粉粒径减小。在较低温度下, 离子的扩散及生长速率较慢, 使得后续生成的镍颗粒粘附在成核颗粒周围, 造成颗粒较大; 温度升高, Ni^{2+} 扩散速率增大, 后续生成的 Ni 颗粒可以独自形核长大, 从而使得 Ni 颗粒粒径较小。到反应温度升至 40 °C 时, NiC_2O_4 形核速率和 Ni^{2+} 扩散速率达到平

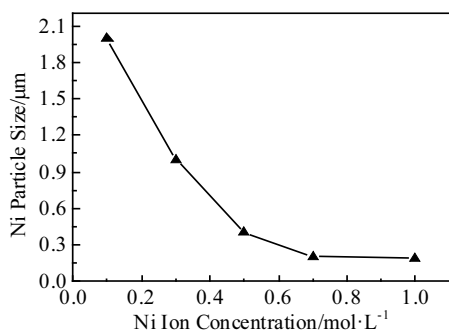


图 6 镍离子浓度对亚微米球形 Ni 粉粒径的影响

Fig.6 Influence of Ni^{2+} concentration on the particle size of submicron spherical Ni powder

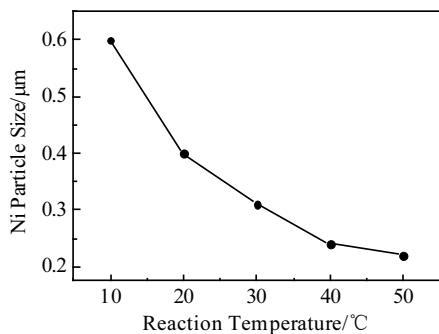


图 7 不同反应温度对亚微米球形 Ni 粉粒径的影响

Fig.7 Influence of temperature on the particle size of submicron spherical Ni powder

衡, 镍粉粒径变化趋于平缓, 故最佳反应温度为 40 °C。

3 结 论

1) 通过两步法制备了纯度高、球形度高、分散性好的亚微米 Ni 粉, 该球形镍粉二次颗粒粒径约为 40 μm, 由大量大小均匀、分散性好的粒径 0.5 μm 左右的一次颗粒团聚而成, 这种结构保证了其具有良好的成形性和烧结活性。

2) 随煅烧温度升高, Ni 粉结晶度和粒径均增大; 另外, Ni 粉粒径随 Ni^{2+} 浓度增大或反应温度升高而减小, 这与浓度及温度升高时有较高的形核率密切相关。亚微米球形镍粉的最佳制备工艺参数为: 镍离子浓度 $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度 40 °C 和煅烧温度 500 °C。

3) 合成的亚微米球形镍粉表面活性较高, 晶粒长大活化能为 $26.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其晶粒长大机制为界面扩散控制机制。

参考文献 References

- [1] Zhu Xiaoyun(朱晓云), Guo Zhongcheng(郭忠诚), Cao Mei(曹梅). *Preparation Technique and Application of Nonferrous Metals Functional Powder Materials*(有色金属特种功能粉体材料制备技术及应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 36
- [2] James H A, Ender S. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*[J], 2000(5):160
- [3] Li Lei(李 蕾), Du Jinghong(杜景红), Gan Guoyou(甘国友) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 36
- [4] Wu Min(吴 旻), Zhang Qiuyu(张秋禹), Luo Zhengping(罗正平) et al. *Chinese Journal of Chemical Physics*(化学物理学报)[J], 2001, 14(5): 597
- [5] Li Tiejing(李铁晶), Zhang Chuanfu(张传福), Zhan Jin(湛菁) et al. *Mining and Metallurgical Engineering*(矿冶工程)[J], 2006(6): 68
- [6] Wang Zuoshan(王作山), Liu Yangzhen(刘艳真), Zhang Jinglin(张景林). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(5): 773
- [7] Zhong Jingming(钟景明), Guo Shun(郭 顺), Zhang Xueqing(张学清) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2016, 35(10): 791
- [8] Cheng G, Puentes V F, Guo T. *Journal of Colloid & Interface Science*[J], 2006, 293(2): 430
- [9] Wei Zhiqiang(魏智强), Qiao Hongxia(乔宏霞), Feng Wangjun(冯旺军) et al. *Materials Science and*

- Technology*(材料科学与工艺) [J], 2006, 14(1): 71
- [10] Seifarth O, Krenek R, Tokarev I *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2007, 515: 6552
- [11] Gao Baojiao(高保娇), Gao Jianfeng(高建峰), Zhou Jiaqi(周加其) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报) [J], 2001, 17(4): 491
- [12] Xia B, Lenggoro I W, Okuyama K. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2001, 84(7): 1425
- [13] Yu K, Dong J K, Chung H S *et al.* *Materials Letters*[J], 2003, 57(24-25): 3992
- [14] Zhang Chuanfu(张传福), Zhan Jin(湛菁). *Mining and Metallurgical Engineering*(矿冶工程)[J], 2001, 21(2): 48
- [15] Zhao Chenglong(赵成龙), Lu Wenjiang(路文江), Yu Weiyuan(俞伟元) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理) [J], 2014(9): 69
- [16] Hu Hengliang(胡恒亮). *X-ray Diffraction Technology*(X射线衍射技术)[M]. Beijing: Textile Industry Press, 1988: 202
- [17] QianYitai(钱逸泰). *Crystal Chemistry*(结晶化学)[M]. Beijing: China University of Science and Technology Press, 1988: 140
- [18] Tang Aidong(唐爱东), Huang Kelong(黄可龙). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2005, 21(6): 929

Controllable Preparation and Characterization of Sub-micron Spherical Ni Powder with Two Step Method

Zou Jianpeng, Yang Hongzhi, Liu Rutie

(State Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: With $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a precipitant and $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a Ni source, NiC_2O_4 precursor was prepared through a coprecipitation method in the first step. Afterwards, highly regular sub-micron spherical Ni powders were obtained by calcination and reduction under H_2 atmosphere at middle temperature in the second step. Scanning electronic microscopy, X-ray diffraction and laser particle size analyzer were used to characterize the morphology and microstructure of Ni powder. The results show that the purity of Sub-micron spherical Ni powder is very well. The secondary particle of Ni powder is about 40 μm in size, which is agglomerated with a lot of 0.5 μm dispersed and uniform primary particles. It guarantees the excellent forming property and sintering activity. The crystallinity of Ni powder increases with the sintering temperature. The optimal preparing parameters are Ni^{2+} concentration of $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, reactive temperature of $40 \text{ }^\circ\text{C}$ and sintering temperature of $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Grain growth activation energy of Ni powder can be calculated as $26.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ according to the relationship between grain size and sintering temperature and growing mechanism of Ni powder is interfacial diffusion controlling.

Key words: two step method; microstructure; sub-micron; spherical Ni powder; grain growing mechanism

Corresponding author: Liu Rutie, Ph. D., Professor, State Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88830376, E-mail: llrrtt@csu.edu.cn