

# 超细镍粉化学气相法制备过程中温度的影响

张淑英<sup>1</sup>, 陈 滨<sup>1</sup>, 刘志宏<sup>2</sup>

(1. 湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲, 412008;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:** 以  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料, 采用化学气相沉积法制备超细镍粉, 就反应温度对产物形貌、粒度等性能的影响进行了详细考察。采用扫描电镜、激光粒度分析、X射线衍射对样品的形貌、粒度、物相等进行了表征。结果表明: 温度对颗粒的结晶度和粒径分布有显著影响, 采用化学气相沉积法制备的粉末颗粒为纯镍粉, 形貌基本为类球形, 粒度在亚微米级范围内, 结晶度良好。

**关键词:** 超细镍粉; 化学气相沉积; 氯化镍; 粒度; 结晶度

中图分类号: O614.81<sup>+3</sup>

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2010)04-0014-03

## Effect of Temperature on Chemical Vapor Deposition of Ultra-Fine Nickel Powder

Zhang Shuying<sup>1</sup>, Chen Bin<sup>1</sup>, Liu Zhihong<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China;

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

**Abstract:** The effect of reaction temperature on the particles properties such as morphology and particle size are investigated in detail during the preparation of ultra-fine nickel powder by chemical vapor deposition (CVD), which takes  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as raw materials. Morphology, size and phase of the prepared samples are characterized by scanning electron microscope (SEM), Laser particle analysis and X-ray diffraction (XRD). The results indicate that reaction temperature has profound impact on the crystallinity and size distribution of particles. The obtained powders are pure nickel with spherical-like morphology, submicron size and high crystallinity.

**Keywords:** ultra-fine nickel powder; chemical vapor deposition; nickel chloride; particle size; crystallinity

## 0 引言

超细镍粉具有极大的体积效应和表面效应, 在磁性、内压、热阻、光吸收、化学活性等方面显示出较多特殊性质, 因此在催化剂、烧结活化剂、导电浆料、电池、硬质合金等方面具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。

目前, 制备超细镍粉的方法较多<sup>[3-5]</sup>, 其中用蒸发-冷凝法制备的超细镍粉纯度高, 结晶良好, 表面光洁, 但对该法对设备的要求高, 产品的成本高; 机械破碎法制备超细镍粉的优点是能连续操作, 生产能力大, 但

粉末的形貌很难控制, 且粒径分布范围大, 不均匀; 固相还原法制备超细镍粉的缺点是用碳做还原剂时, 反应速度缓慢, 且产品易被碳污染; 多元醇法可制得粒径小于  $1 \mu\text{m}$  的超细镍粉, 但该法需要长时间的高温回流, 对原料要求苛刻, 且采用有机分散介质成本较高, 固液分离困难; 水合肼还原法制备镍粉, 反应较快, 但所得镍粉的粒径大且形状不规则, 团聚严重; 水溶性镍盐加压氢还原法需要不锈钢反应釜及催化剂, 制备过程较复杂; 金属还原法制备的过程中易混入其它杂质; 电解法制备的产物纯度高, 但耗能较高;

收稿日期: 2010-03-05

通信作者: 张淑英 (1983-), 女, 湖南常德人, 湖南工业大学教师, 硕士, 主要研究方向为有色冶金, 粉体材料,

E-mail: wkzsfy@163.com

羰基镍热解法所得粉末具有纯度高、粒度小、比表面积大及活性高等优点, 但羰基镍是剧毒物质, 生产不安全。而采用化学气相沉积法(CVD)则能够以较高的精度控制产品的结晶性和亚微米颗粒尺寸, 且利用CVD法生产的超细镍粉呈均匀球状, 并较之液相法产品具有更佳的结晶性。

本文以 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用化学气相沉积法制备超细镍粉, 并详细考察了制备过程中反应温度对产物形貌、粒度等性能的影响。

## 1 实验

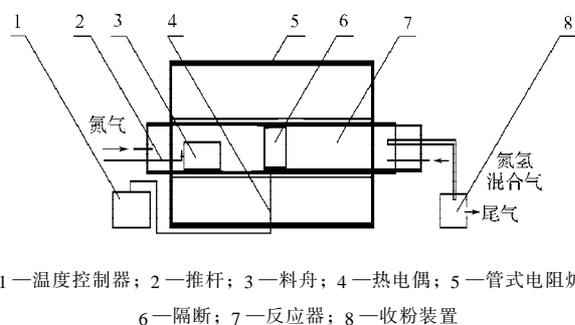
### 1.1 原料与仪器

实验所使用的原料与试剂为: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (河南焦作化工三厂生产, 分析纯); 去离子水(自制); 无水乙醇(天津市大茂化学试剂厂生产, 分析纯)。

主要实验仪器: 管式电阻炉SK-6-12(杭州蓝天化验仪器厂); 真空智能干燥箱DZF-6020(上海申贤恒温设备厂); 石英料舟(杭州蓝天化验仪器厂)。

### 1.2 实验方法

定量称取 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于料舟中, 在空气气氛下加热脱水, 控制脱水温度与时间, 制备出不含结晶水的氯化镍( $\text{NiCl}_2$ )原料。同时装配连接好整个装置, 如图1所示。



1—温度控制器; 2—推杆; 3—料舟; 4—热电偶; 5—管式电阻炉;  
6—隔断; 7—反应器; 8—收粉装置

图1 化学气相沉积实验装置图

Fig. 1 Experimental apparatus of chemical vapor deposition

通电升温, 当炉温低于设定温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 开启高纯氮气瓶, 通过载气和混气入口, 将氮气小流量送入主管, 经主管右侧排气口排出, 将各通气管及主管中残存的空气排出。待炉温升高至预定值后, 开启高纯氢气瓶, 并分别调节载流氮气、还原氢气、混合氮气(稀释氢气用)流量至预定值。将料舟装入载舟器, 置载舟器于管式电阻炉炉管左端, 待收粉装置内无水蒸气后, 用推杆将载舟器推入预定位置。氯化镍大量还原挥发, 至此, 实验计时开始。载流氮气携带氯化镍蒸气进入还原区, 在此, 氯化镍被氢气还原成金属镍粉, 如式(1)所示, 镍粉随混合气流( $\text{N}_2$ , 未反应

完的 $\text{H}_2$ , 反应生成的 $\text{HCl}$ )向炉管右端移动, 少部分沉积于管壁, 其余部分进入收粉装置, 混合气流经胶管排空。



当料舟中的氯化镍挥发结束后, 关闭电源及各气流, 拆卸系统各组件, 收集镍粉, 并用水洗涤5次, 酒精洗涤3次, 低温真空干燥后取样分析。

### 1.3 样品的表征

采用SEM(JSM-6360LV型, 日本电子公司)、XRD(Siemens D5000型)和激光粒度(OMEC LS-POP(III))分析仪器对样品进行表征。

## 2 结果分析

实验条件: 载流氮气( $\text{N}_2$ )流量 $50\text{ L/h}$ ; 混合气体中还原氢气( $\text{H}_2$ )流量 $9.6\text{ L/h}$ , 稀释用氮气( $\text{N}_2$ )流量 $38.4\text{ L/h}$ ; 推舟速度 $2\text{ cm/5 min}$ 。在此试验条件下研究反应温度对产物物相、形貌和粒度的影响。

不同温度条件下所得样品的XRD图如图2所示。

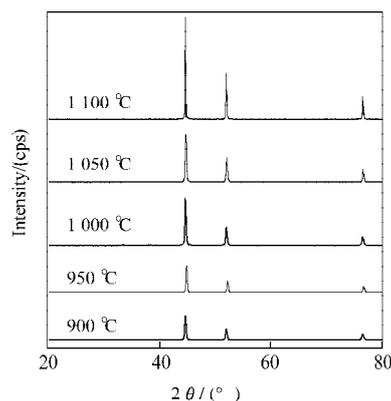


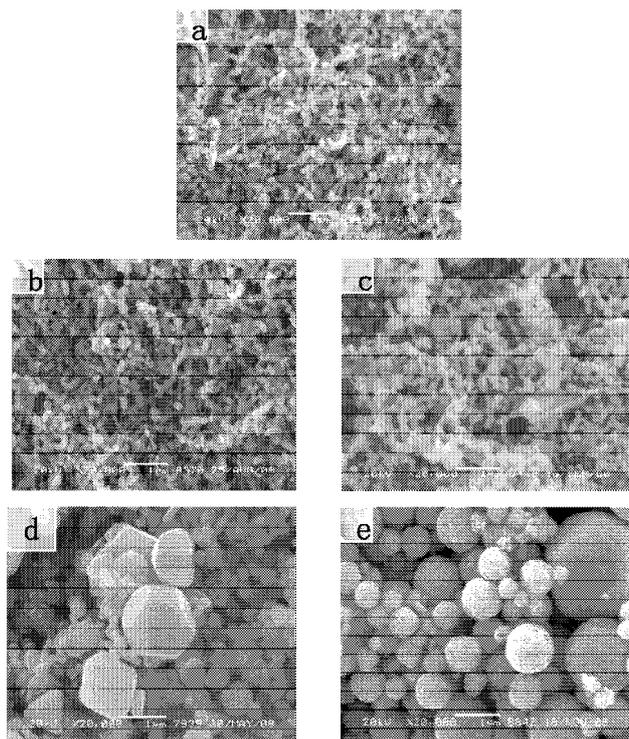
图2 不同温度条件下制得粉末的XRD谱  
Fig. 2 XRD patterns of powders prepared at different temperatures

由图2可知: 样品的衍射数据与粉末衍射标准(PDF2卡片)中编号为04-0850卡片所示的数据吻合, 谱图中未见其它杂相的衍射峰存在, 因此可确定样品为纯镍粉。从图2还可发现, 在 $900\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 随着温度的升高, 衍射峰逐渐尖锐, 衍射强度逐渐增加, 这说明制备的镍粉结晶性能逐渐变好, 结晶渐趋完善。

图3给出了不同温度条件下所得样品的SEM照片, 图4给出了样品平均粒径与温度的关系图。图3、图4表明: 粉末颗粒的形貌基本为类球形; 绝大部分颗粒尺寸在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下, 且随着温度的升高, 粉末粒度呈增大趋势。

温度升高, 将降低进行反应式(1)的平衡常数, 导致粉末形核和生长的过饱和度降低, 这有利于得到

结晶度高、颗粒较粗大的粉末。还使得反应速度加快， $\text{NiCl}_2$  蒸气能以较快速度向金属颗粒转变，形核和凝结速率增加，生成大量核子，增大了核子长大成为大颗粒的机会。但由于气体的体积膨胀，会使反应物在反应空间的停留时间减少，那么生成的核子碰撞长大的机会也随之减少。总体而言，随着温度升高，尽管颗粒停留时间减少，但转变速率、形核速率、凝结速率的增加仍能导致大颗粒的产生。



a) 900 °C; b) 950 °C; c) 1000 °C; d) 1050 °C; e) 1100 °C

图3 不同温度条件下制得粉末的SEM照片

Fig. 3 SEM images of powders prepared at different temperature

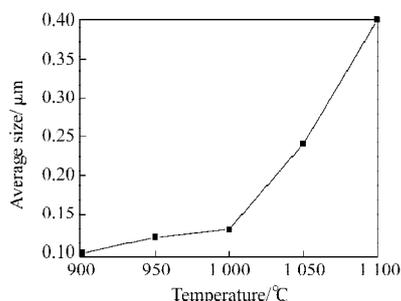


图4 镍粉样品平均粒径随温度的变化

Fig. 4 Relationship between the average particle size of nickel powder samples and temperature

### 3 结论

实验研究了以  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料，采用化学气相沉积法制备超细镍粉过程中温度对过程的影响。结果表明，温度对颗粒的结晶度和粒径分布有显著影响，随着温度的提高，制备的镍粉结晶性能逐渐变好，结晶渐趋完善，粉末粒度呈增大趋势；制备出的镍粉球形度好，结晶度高，粒径分布窄，粒度在  $1 \mu\text{m}$  以下。

#### 参考文献:

- [1] 牛明勤, 吴介达. 超细粉体的制备进展[J]. 精细化工, 2003, 20(12): 715-717.  
Niu Mingqin, Wu Jieda. Research Progress in Preparation of Ultra-Fine Nickel Powder[J]. Fine Chemicals, 2003, 20(12): 715-717.
- [2] 谢克难, 游贵贤. 超细镍粉的制备[J]. 四川有色金属, 1998(2): 11-15.  
Xie Kenan, You Guixian. The Preparation of Ultra-Fine Nickel Powder[J]. Nonferrous Metals of Sichuan, 1998(2): 11-15.
- [3] 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.  
Li xingying, Liu Zhiqiang, Lin Yanzhou. Research Progress in Preparation of Ultra-Fine Nickel Powders[J]. Journal of Guangdong Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 19-21.
- [4] 曾滔, 谢克难. 超细镍粉制备进展[J]. 四川化工, 2005, 8(6): 16-19.  
Zeng Tao, Xie Kenan. Research Progress in Preparation of Ultra-Fine Nickel Powders[J]. Chemical Industry of Sichuan, 2005, 8(6): 16-19.
- [5] 陈立宝, 贺跃辉, 邓意达. 镍钴粉末生产现状及发展趋势[J]. 粉末冶金技术, 2004, 22(3): 173-177.  
Chen Libao, He Yuehui, Deng Yida. Present Status and Development Trend of Nickel and Cobalt Powder[J]. Powder Metallurgy Technology, 2004, 22(3): 173-177.
- [6] Yong Jae Suh, Hee Dong Jang. Kinetics of Gas Phase Reduction of Nickel Chloride in Preparation for Nickel Nanoparticles[J]. Materials Research Bulletin, 2005(40): 2100-2109.
- [7] Flagen R C, Melissa M Lunden. Particle Structure Control in Nanoparticle Synthesis from the Vapor Phase[J]. Material Science and Engineering, 1995(204): 113-114.
- [8] Culbertson J B. Ultrafine Metal Powders: The United States, 3062638[p]. 1962-11-06.

(责任编辑: 罗立宇)