

文章编号: 1004-0609(2003)02-0383-04

化学共沉淀法制取 NiFe_2O_4 ^①

李宇春, 周 涛, 周科朝, 李志友, 刘 咏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 探讨了用化学共沉淀法制备 NiFe_2O_4 陶瓷材料的工艺过程, 研究了影响材料性质的各种因素, 并对材料的结构成分进行了 X 射线衍射、差热和热重分析。结果表明: 采用氢氧化钠调节混合液的 pH 值、在 1 300 °C 煅烧 4 h 的工艺, 可以制备出合格的 NiFe_2O_4 陶瓷粉末。

关键词: 化学共沉淀; 陶瓷; 差热分析; 热重分析

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

目前, 铝的生产方法主要采用熔融 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ (1 000 °C) 炭阳极电解法, 工艺条件苛刻, 亟待改进。研究开发惰性电极材料是改进炭阳极电解铝工艺的重要途径, 故抗高温熔盐腐蚀惰性电极材料技术已成为欧美等发达国家的研究与开发热点^[1]。对惰性阳极材料的要求是: 熔融电解质呈化学惰性、有良好的电化学稳定性、导电性和优良的力学性能, 且原材料易于获得、易于制造和加工成形、成本低等^[2~5]。虽然能够完全满足以上要求的惰性电极材料较少, 但目前有关氧化物陶瓷、金属陶瓷和金属合金等 3 类铝电解惰性阳极材料的研究已取得了较大进展。其中金属陶瓷材料各方面的性能比较优异, 这是由于该类材料兼顾了陶瓷的抗腐蚀性、合金的良好导电性, 改善了阳极的抗热震性及其与阳极导杆的连接性能^[6~8]。典型的金属陶瓷材料是尖晶石型氧化物陶瓷和合金的复合材料, 陶瓷相为 NiFe_2O_4 氧化物, 金属相是富含 Cu 的 Ni-Fe 合金。 NiFe_2O_4 的制备是制作金属陶瓷材料的关键技术之一。

迄今为止, 关于使用固相热反应方法制备 NiFe_2O_4 的报道较少^[9~11], 且制备出的产品仍有

一些不足之处。作者主要研究了用化学共沉淀法制取 NiFe_2O_4 陶瓷材料, 并对该材料的性能特征进行了分析。

1 实验

制备 NiFe_2O_4 陶瓷粉末材料的过程如图 1 所示。将硝酸铁和硝酸镍结晶化合物在水溶液中溶解混合, 使最终溶液含铁 0.5 mol/L, 含镍 0.25 mol/L; 该混合液与共沉淀剂(氢氧化钠或氨水)溶液在 pH 9.5~10.0 进行共沉淀; 经过过滤、洗涤后的沉淀物在 200 °C 环境下干燥, 再在空气中加热煅烧以形成尖晶石结构(AB_2O_4 型化合物)的物质。实验工艺条件如表 1 所示。

2 实验结果

2.1 物相分析

图 2、3 所示分别为 1[#]、2[#] 试样在 1 100 °C 煅烧 4 h 后所得产物的 XRD 谱。由图 2 可知, 1[#] 试样在衍射晶面(220), (311), (400), (440), (511)上

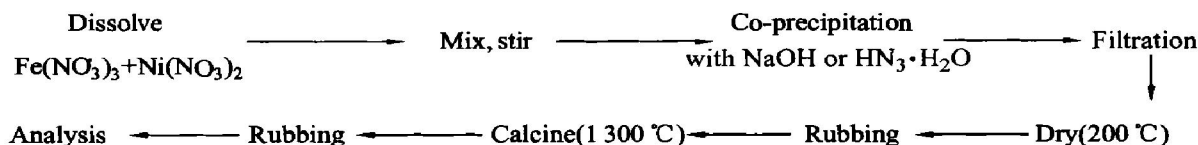


图 1 化学共沉淀法制备 NiFe_2O_4 的工艺流程

Fig. 1 Flow of preparing NiFe_2O_4 by chemistry coprecipitation method

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064903)

收稿日期: 2002-04-22 修订日期: 2002-06-03

作者简介: 李宇春(1972-), 男, 副教授, 博士。

通讯联系人: 李宇春, 副教授; 电话: + 86-731-8836264; E-mail: lamy@263.net

表 1 实验工艺条件

Table 1 Technical condition of experiment

No.	$m[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] / m[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$	$n[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] / n[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$	Co-precipitation agent	Rubbing after calcination
1 [#]	1:1	1.32:1	NaOH	No
2 [#]	1:1	1.32:1	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	No
3 [#]	0.38:1	1:1	NaOH	Yes
4 [#]	0.38:1	1:1	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Yes

存在明显的衍射峰, 其 XRD 谱各参数与 NiFe_2O_4 的完全一致, 说明生成产物的结构属于尖晶石型; 由于 NiFe_2O_4 中镍与铁的摩尔比为 1:2, 而原料配比时的质量比为 1:1, 转换为摩尔比为 1.32:1, 所以对镍盐来说, 存在着一定程度的富余。

图 3 表明, 在衍射晶面 (200) 上存在高强度衍射峰, 可能含有 FeO 物质产物; 在衍射晶面 (220), (111) 上强度很弱, 说明该试样不完全是 NiFe_2O_4 尖晶石型结构。可能的原因是: 一方面, 氨作为共沉淀剂的沉淀效果较差, 因在过滤过程中, 发现滤液呈绿色, 说明镍盐有随滤液排走的可能, 不能够保证原料的充分利用; 另一方面, 煅烧后未充分研磨, 在 XRD 分析之前发现粉体有小的结块, 从而

影响分析结果。根据以上分析对 3[#], 4[#] 试样中镍、铁盐质量比设为 0.38:1, 转换为摩尔比为 1:1; 另外, 煅烧前经研磨处理。然而用氨共沉淀的实验 (即 4[#]) 滤液仍然呈绿色, 其 XRD 图谱与 NiFe_2O_4 的不完全一致, 这表明氨水不适合作为化学共沉淀法制备 NiFe_2O_4 的共沉淀剂。从图 4 的 3[#], 4[#] 试样的 XRD 分析结果对比可以看出, 采用氢氧化钠作为共沉淀剂、充分研磨、1300℃煅烧 4 h 等工艺条件, 可以制备出合格的 NiFe_2O_4 陶瓷粉末。

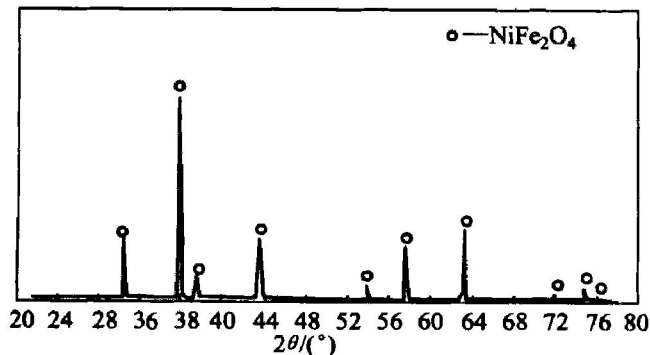
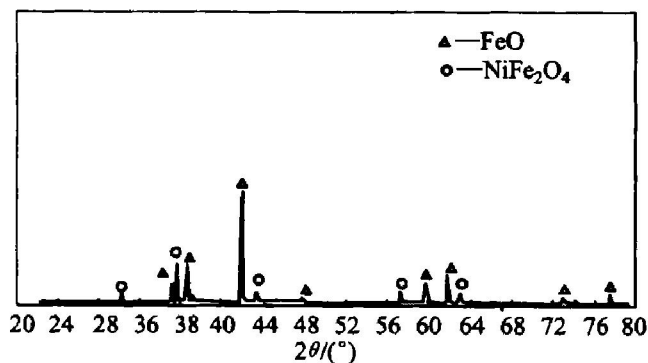
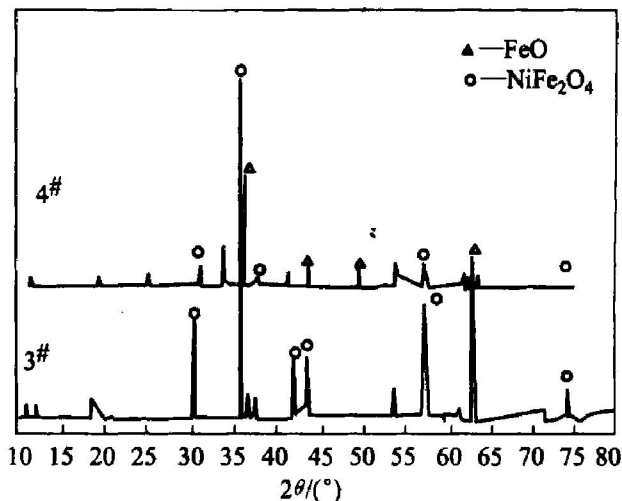
2.2 差热分析

图 5 给出了 3[#] 试样差热分析和热重分析的实验曲线。试验控制条件为: 升温速度 10℃/min、空气气氛、仪器标准物质为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (在 0~1997℃之间不发生相变化)。

3 分析与讨论

3.1 化学共沉淀过程中的影响因素

化学共沉淀过程中需要考虑的各个因素中, 首先要考虑的是溶剂, 一般使用蒸馏水 (电导率为 2~3 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 或离子交换水 (电导率为 0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 推

图 2 1[#] 试样的 XRD 图谱Fig. 2 XRD pattern of 1[#] sample图 3 2[#] 试样的 XRD 图Fig. 3 XRD pattern of 2[#] sample图 4 3[#], 4[#] 试样的 XRD 图对比Fig. 4 Comparison of 3[#], 4[#] XRD pattern

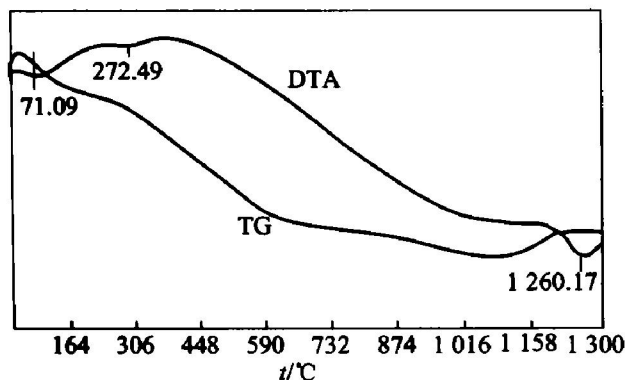
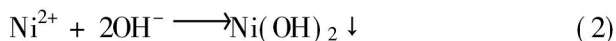


图5 3[#] 试样差热分析和热重分析曲线
Fig. 5 DTA and TG curves of 3[#] sample

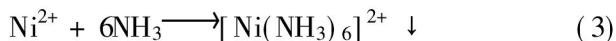
荐使用后者,因为离子交换水杂质更少,且容易大量制备;其次是铁盐、镍盐浓度比,控制适当的比例以保证最终产品的生成;共沉淀剂种类的选择取决于沉淀效果,要保证能够沉淀出氢氧化物,并且具有良好的pH调节能力;煅烧温度是一个很重要的影响因素,要能保证镍、铁氧化物能够发生相变,从而生成尖晶石结构的物质。

3.2 共沉淀反应过程

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 在与碱液混合的过程中,发生化学反应:



但是,如果在共沉淀过程中使用的是氨水, Ni^{2+} 会倾向于溶于氨水中,生成蓝紫色的 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 络合物,参见式(3)。这主要是由于镍的电子结构特征决定的,其外围电子构型为 $3d^8 4s^2$,该种结构比较对称、完整,从而使镍的络合物比较稳定。所以,氨水作为共沉淀法的共沉淀剂不合适。



Fe^{3+} 由于水解强烈,不易与氨水发生络合反应,而是形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

3.3 物相变化

由图5可知,随着试样温度的升高,在272, 1260 °C左右出现尖峰,表明该点上发生了吸热反应,特别是在1260 °C左右,有明显的相变发生,这与XRD的结果具有一致性。

另外,从热重曲线也可以看出,随着温度的升高,试样的质量逐渐减小,说明有内在水等物质挥发;在1200~1300 °C的范围内,质量损失率变化

不大,同时DTA曲线在该温度范围吸热较大,说明有新相生成。

4 结论

1) 用化学共沉淀法制备 NiFe_2O_4 陶瓷材料的工艺条件:镍和铁的硝酸盐用蒸馏水溶解,其配比按摩尔比1:2,煅烧温度为1300 °C,煅烧时间4 h。

2) 应采用NaOH为共沉淀剂,由于氨水与镍离子的强络合性能而不适合作为共沉淀剂。

3) 共沉淀产物在1100 °C时煅烧,开始有新相生成;煅烧温度达到1260 °C时,相变过程最明显,所以煅烧温度要求1300 °C。

REFERENCES

- [1] 刘业翔. 世纪交替时期的国际铝业形势及技术发展热点[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S1): 5-9.
LIU Ye-xiang. Situation and technology development of aluminum industry in new century[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S1): 5-9.
- [2] Benedyk J C. Status report on inert anode technology for primary aluminum[J]. Light Metal Age, 2001(2): 36-37.
- [3] Ray S P. Inert anode containing metal oxides, copper and noble metal[P]. U S 6126799, 2000-10-03.
- [4] Pawlek R P. Recent developments of inert anodes for the primary aluminium industry. Part II[J]. Aluminium, 1995, 71(3): 340-342.
- [5] 刘业翔. 功能电极材料及其应用[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996. 137-165.
LIU Ye-xiang. Functional Electrode Material and its Application[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996. 137-165.
- [6] Ray S P, Liu Xing-hua. Inert anode containing base metal and noble metal useful for the electrolytic production of aluminum[P]. U S 6162334, 2000-12-19.
- [7] Edwards L, Kvande H. Inert anodes and other technology changes in the aluminum industry-the benefits, challenges, and impact on present technology[J]. JOM, 2001(5): 28-33.
- [8] Pawlek R P. Review of the reduction technology sessions. Part I[J]. Aluminium, 1996, 72(6): 400-403.
- [9] 吴贤熙, 毛小浩. 铝电解镍基惰性阳极的研究[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 1999, 28(5): 36-41.
WU Xian-xi, MAO Xiao-hao. Study on inert anode of aluminum electrolysis[J]. Transactions of Guizhou University of Technology(Natural Science), 1999, 28(5): 36-41.
- [10] 蔡箕风. SnO_2 基惰性阳极在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔融电解质

- 中腐蚀行为的研究[J]. 轻金属, 1986(9): 28 - 33.
- CHAI Qi-feng. Study on corrosion behavior of SnO_2 -based inert anode in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ melting electrolyte[J]. Light Metal, 1986(9): 28 - 33.
- [11] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1992. 79 - 81.
- HUANG Pei-yun. Powder Metallurgy Principle[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1992. 79 - 81.

NiFe_2O_4 fabricated by chemistry co-precipitation method

LI Yu-chun, ZHOU Tao, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, LIU Yong

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

Abstract: Technical process of NiFe_2O_4 was studied by chemistry co-precipitation method. Factors that affect material quality were also discussed. According to XRD and DTA data, NiFe_2O_4 ceramics powder can be obtained on condition that the solution pH is adjusted to 9.5 with sodium hydroxide, and the co-precipitation is calcined at 1300 °C for 4 h. Therefore, it is practicable to fabricate NiFe_2O_4 by chemistry co-precipitation method.

Key words: chemistry co-precipitation; ceramic; differential thermal analysis; thermal gravity analysis

(编辑 陈爱华)