

草酸镍钴固溶体的制备与鉴别

湛菁, 岳建峰, 张传福, 周涤非

(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以可溶性氯化镍、氯化钴和草酸或草酸铵为原料, 氨水为 pH 值调节剂, 采用液相共沉淀法合成草酸镍钴共沉淀产物, 借助 X 射线衍射(XRD)、热重-差热分析(TG-DTA)和扫描电镜(SEM)对共沉淀产物进行表征, 并将结果与机械混合物进行比较。结果表明: 在共沉淀过程中, 当溶液 $\text{pH} \leq 5.0$ 时, 钴离子易进入草酸镍晶格中形成置换固溶体, 得到的共沉淀产物为草酸镍钴单相固溶体, 其热分解行为明显不同于具有相同配比的机械混合物; 当 $\text{pH} > 5.0$ 时, 镍离子和钴离子与草酸根离子的共沉淀过程为分步沉淀, 得到的共沉淀产物为组分分布均匀的复杂混合物, 而非单相固溶体。

关键词: 草酸镍钴; 固溶体; 共沉淀产物; 分步沉淀; 机械混合物

中图分类号: TQ138

Preparation and identification of solid solutions of Ni-Co oxalates

ZHAN Jing, YUE Jian-feng, ZHANG Chuan-fu, ZHOU Di-fei

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

Abstract: The Ni-Co oxalate coprecipitates were synthesized by liquid coprecipitation reaction using soluble nickel chloride, cobalt chloride and ammonium oxalate or oxalic acid as raw material and ammonia as pH value regulator. The coprecipitates were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy(SEM) and thermogravimetry-differential thermal analysis(TG-DTA), and the results were compared with those of mechanical mixtures. The results show that when $\text{pH} \leq 5.0$, the cobalt ion enters the lattice of nickel oxalate and forms a substitution solid solution. The obtained coprecipitate is a single-phase solid solution with characteristics which exhibit distinctly different thermal decomposition behavior from those of the mechanical mixture with the same stoichiometry. However, when $\text{pH} > 5.0$, the coprecipitation process of nickel ions, cobalt ions and oxalate ions is a fractional precipitation process, and the obtained coprecipitate is a complex mixture with uniform component distribution, not a single-phase solid solution.

Key words: Ni-Co oxalate; solid solution; coprecipitates; fractional precipitation; mechanical mixtures

镍钴合金属于典型的过渡金属材料, 具有特殊的表面磁性和催化性能, 在高密度磁存储材料^[1-3]、电磁屏蔽和吸波材料^[4-5]、燃料电池^[6-7]等领域具有广泛的用途。化学成分和物理形貌均匀一致是镍钴合金粉末获得高性能应用的重要保证。液相共沉淀-热分解法在制备超细合金材料方面具有独特的优势, 由于各组

分在反应溶液中充分混合, 易于制得成分均匀的固溶体共沉淀产物, 从而克服传统制备方法生产的产品成分和形貌不均匀等缺点^[8]。这种方法最常用的沉淀剂是草酸, 由于许多金属离子与草酸根离子可以形成固溶体, 而草酸盐固溶体很容易分解为对应的金属、合金或氧化物^[9], 且形貌可控, 是理想的前驱体。采用

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20090162120080); 湖南省科学技术厅科技计划资助项目(2010FJ3012); 中南大学研究生学位论文创新基金资助项目(2010ssxt159); 中南大学贵重仪器设备开放共享基金资助项目; 中南大学科学基金资助项目(748310000)

收稿日期: 2010-08-16; **修订日期:** 2010-12-25

通信作者: 湛菁, 讲师, 博士; 电话: 0731-88836048; E-mail: zhanjing2001@hotmail.com

草酸盐共沉淀法已成功制备许多固溶体型前驱体^[10-13]但 DONIA 和 DOLLIMORE^[14]采用 Co-Cu 草酸盐共沉淀法,发现由于钴和铜的粒子半径相差较大,只有当钴含量很高时才形成固溶体。SCHUELE^[8]成功制备 Co-Fe、Ni-Fe、Zn-Fe、Mg-Fe 和 Mn-Fe 的草酸盐固溶体,研究表明离子半径和电性质相近的金属离子间容易形成固溶体。

金属 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 电价相等,半径相近,草酸镍和草酸钴的晶体点阵相同,在共沉淀过程中较易形成草酸镍钴固溶体型前驱体,但 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 发生共沉淀反应得到的产物是否为单相固溶体化合物这一问题,还有待于进一步研究。这是由于不同金属化合物的溶解度、沉淀动力学以及工艺条件控制的问题可能导致分步沉淀,使得到的共沉淀产物为机械混合物。在已有研究中,GALLAGHER^[15]采用热重分析等手段证明其制备的草酸镍钴共沉淀为固溶体;GAO 等^[16]研究 $\text{pH}<3$ 条件下镍离子和钴离子与草酸根离子发生反应制备的类球状共沉淀产物,结果表明共沉淀产物为单相固溶体,但未研究更高 pH 范围内制备的各种成分和形貌的共沉淀产物;谭映国和刘卓然^[17]通过热力学分析认为用氨水调 pH 至 $\text{pH}\geq 4.0$ 制备的共沉淀产物应为机械混合物。

本文作者采用氨水调节溶液 pH 值,纯水作为沉淀介质,在 $\text{pH}\leq 5.0$ 和 $\text{pH}>5.0$ 条件下制备多种配比和形貌的草酸镍钴共沉淀产物,并采用 XRD、TG-DTA 和 SEM 分别对共沉淀产物和相同配比的机械混合物进行系统地分析论证,从而建立宽 pH 和成分范围内制备特殊形貌草酸镍钴固溶体粉末的理论基础。

1 实验

将六水氯化钴和六水氯化镍按不同配比混合后,用去离子水溶解配制成一定浓度的溶液置于容器 A 中,并放入超声波清洗器中将其混合均匀;将过量 10%~20% 的草酸溶解于去离子水中并与一定量氨水混合均匀后装入容器 B 中,再向容器 B 中加入表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP);然后用蠕动泵控制容器 A 中溶液的流速,逐滴加入到容器 B 中;用变频调速搅拌机调整合适的搅拌速度,用玻璃恒温水浴槽控制溶液温度,用补加氨水或盐酸来控制溶液 pH 值,反应完成后将共沉淀产物过滤、洗涤,然后置于真空干燥箱中于 95~115 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 8 h,即可得到具有各种

形貌和配比的共沉淀粉末和机械混合物。根据相同配比共沉淀粉末和机械混合物的 XRD 谱,分析其晶体结构的异同;根据样品的 SEM 像,对比形貌的异同;根据样品的 TG-DTA 曲线,对比其热分解行为的异同。

采用日本理学 D/max-rA10 型 X 射线衍射仪(Cu $\text{K}\alpha$, 波长 0.154 056 nm)测定相同配比的共沉淀粉末和机械混合物的物相组成;用日本 JSM-5600LV 型(JEOL)扫描电镜观察粉末产物形貌;用美国 DUPont9900 标准热重/差热分析仪对粉末产物进行热重和差热分析,气氛为高纯氮气(纯度 99.99%,通气速率 50~100 mL/min),升温速率为 5~15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温范围为室温至 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{pH}\leq 5.0$ 条件下制备的共沉淀产物和机械混合物的 XRD 分析

图 1 所示为在 $\text{pH}\leq 5.0$ 条件下制备的二水草酸镍、二水草酸钴、共沉淀产物及其具有相同镍、钴离子摩尔比的草酸镍和草酸钴机械混合物的 XRD 谱,其中,图 1(a)和(b)为本实验中合成的纯二水草酸钴和二水草酸镍的 XRD 谱,将它们的衍射数据和图谱与标准的 JCPDS 卡对照,可以确定其成分分别为 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。图 1(c)和(e)分别对应于 $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 为 4:1 和 1:1 的草酸镍钴共沉淀产

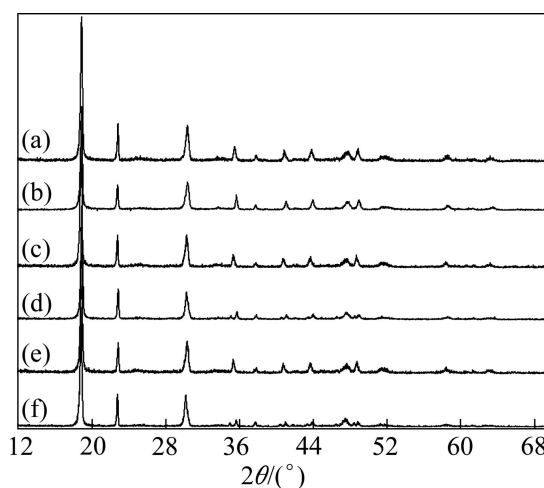


图 1 不同物质的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of various samples: (a) $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (b) $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (c) Coprecipitate with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=4:1$; (d) Mixture with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=4:1$; (e) Coprecipitate with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=1:1$; (f) Mixture with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=1:1$

物, 图 1(d)和(f)分别对应于具有相同金属离子摩尔比的草酸镍和草酸钴的机械混合物。通过比较它们的 X 射线衍射谱和数据可以得到如下结论:

1) 所有机械混合物的 X 射线衍射峰除了在 $2\theta=18.8^\circ$ 、 $2\theta=22.7^\circ$ 和 $2\theta=30.1^\circ$ 位置的衍射峰相对高度随钴含量的增加而降低外, 其余部分都很相似。最强的衍射峰位置均为 $2\theta\approx 18.8^\circ$, 为 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的最强衍射峰($2\theta=18.788^\circ$)与 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的最强衍射峰($2\theta=18.833^\circ$)重叠所致。另外, 除了与 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰和 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰在 $2\theta=18.8^\circ$ 、 $2\theta=22.7^\circ$ 、 $2\theta=30.1^\circ$ 、 $2\theta=37.7^\circ$ 、 $2\theta=47.7^\circ$ 等位置重叠外, 机械混合物的衍射峰包含 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的所有衍射峰, 比共沉淀产物的衍射峰多。由此可知, 两种草酸盐的机

械混合并不会引起任何晶体结构的变化, 机械混合物保留了两种草酸盐各自的原始晶体结构。

2) 所有草酸镍钴共沉淀产物的衍射峰与机械混合物的衍射峰有所不同, 而与二水草酸消失, 而 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和草酸镍钴共沉淀产物在此位置均存在衍射峰; 共沉淀产物的衍射角 2θ 和晶面间距 d 值均介于纯 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对应位置之间, 说明共沉淀产物具有与机械混合物明显不同的晶体结构。

2.2 pH ≤ 5.0 条件下制备的共沉淀产物和机械混合物的 SEM 分析

图 2 所示为 pH ≤ 5.0 条件下制备的二水草酸镍、二水草酸钴、共沉淀产物及相同镍、钴离子摩尔比的

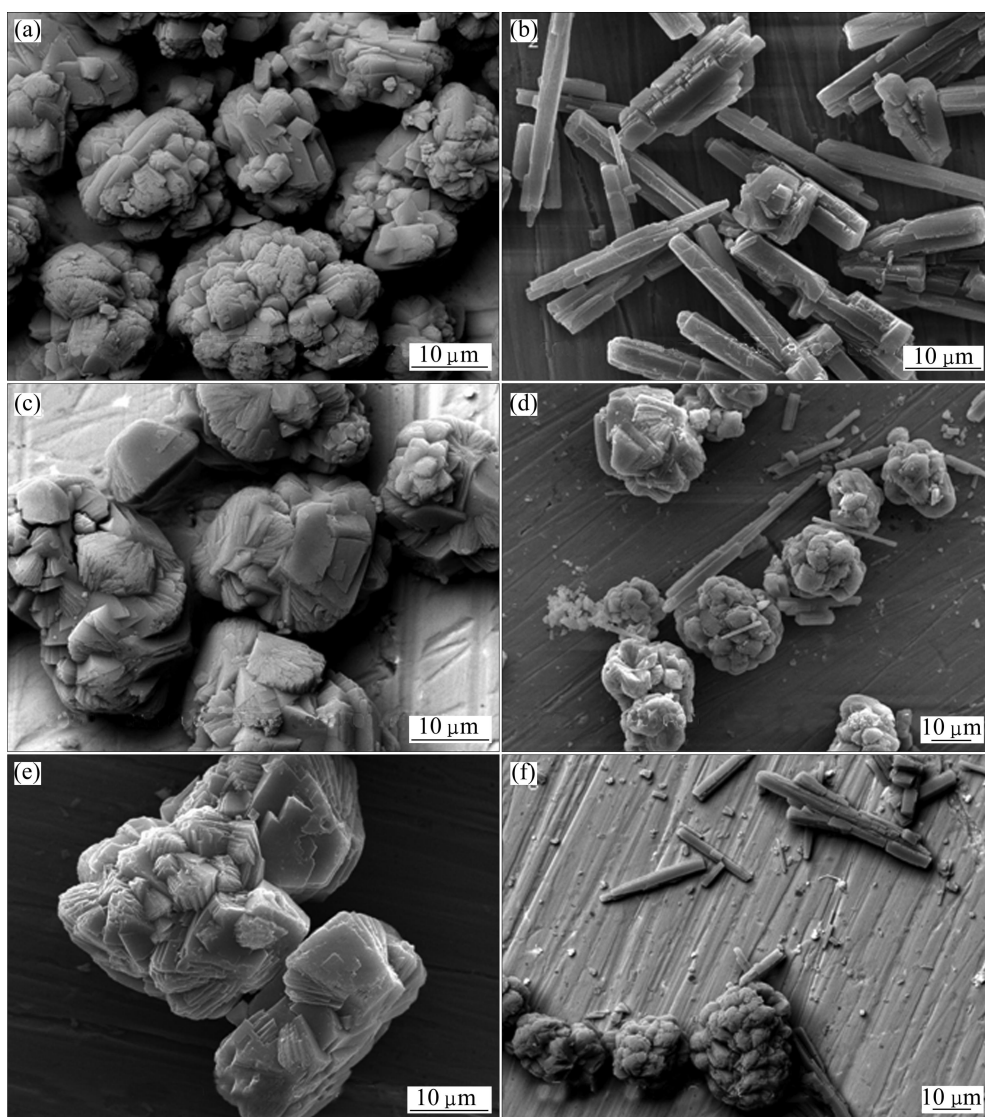


图 2 不同物质的 SEM 像

Fig.2 SEM images of various samples: (a) $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (b) $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (c) Coprecipitate with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=4:1$; (d) Mixture with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=4:1$; (e) Coprecipitate with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=1:1$; (f) Mixture with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=1:1$

草酸镍和草酸钴机械混合物的 SEM 像。其中,图 2(a) 和 (b) 分别为本实验合成的 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 SEM 像。由图可知,草酸镍为块状,而草酸钴为棒状。图 2(c) 和 (e) 所示分别为 $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 为 4:1 和 1:1 的共沉淀产物的 SEM 像;图 2(d) 和 (f) 所示分别为与共沉淀产物具有相同镍钴离子配比的草酸镍和草酸钴机械混合物的 SEM 像。对比相同配比的共沉淀产物和机械混合物的 SEM 像可知:共沉淀产物均为单一块状形貌,而机械混合物则

由块状粒子和棒状粒子混合组成。这进一步证明了 XRD 分析的结果:两种草酸盐的机械混合并不会引起任何晶体结构的变化,机械混合物兼有草酸镍和草酸钴的形貌特征,共沉淀产物与其有明显区别。

2.3 pH ≤ 5.0 条件下制备的共沉淀产物和机械混合物的 TG-DTA 曲线

图 3 所示为 pH ≤ 5.0 条件下制备的二水草酸镍、二水草酸钴、共沉淀产物及相同镍、钴离子摩尔比的

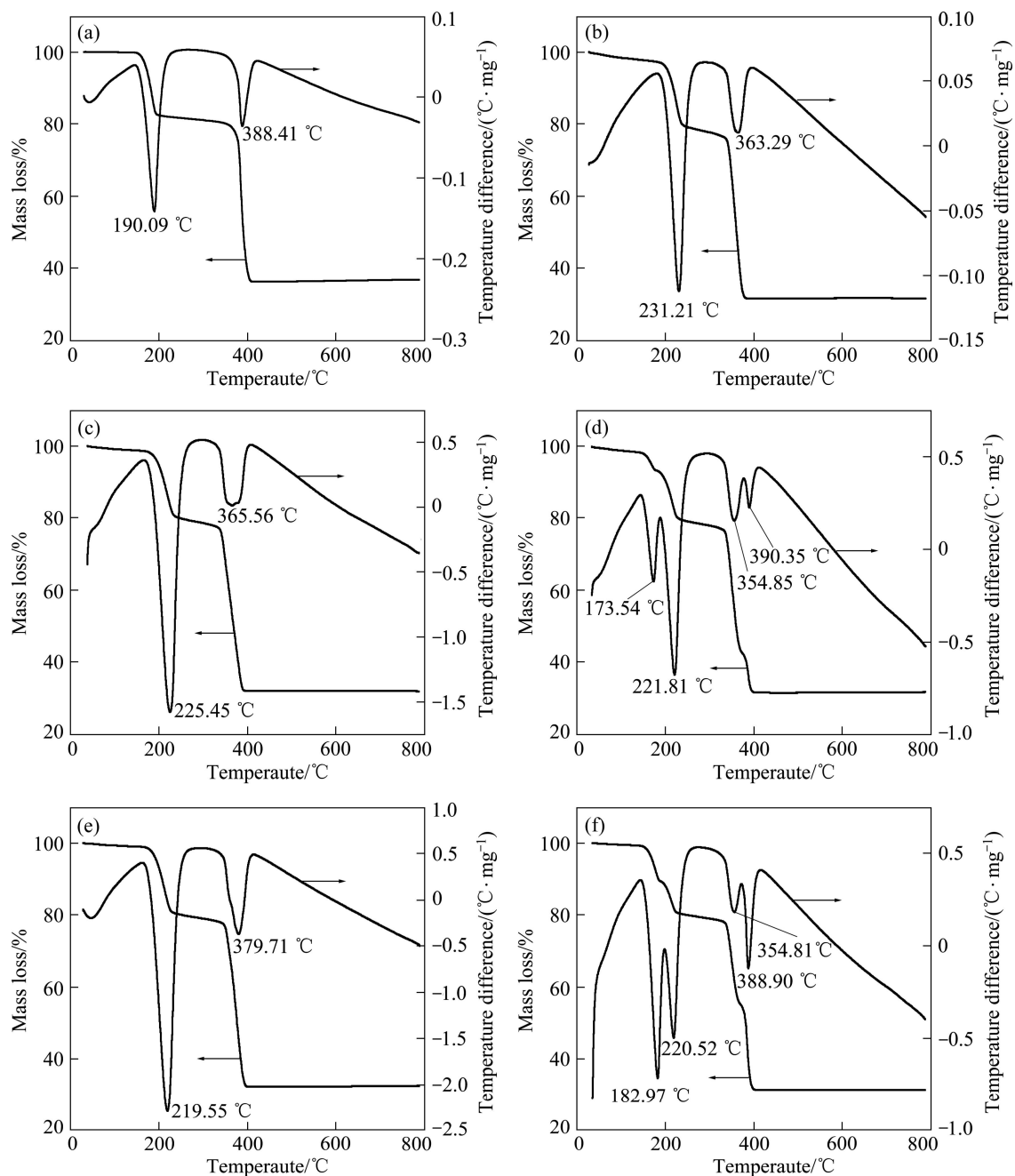


图3 不同物质的 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA curves of different samples: (a) $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (b) $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (c) Coprecipitate with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=4:1$; (d) Mixture with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=4:1$; (e) Coprecipitate with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=1:1$; (f) Mixture with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=1:1$

草酸镍和草酸钴机械混合物的 TG-DTA 曲线。其中,图 3(a)和(b)所示分别为本实验合成的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 曲线;图 3(c)和(e)分别为 $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 为 4:1 和 1:1 的共沉淀产物的 TG-DTA 图谱;图 3(d)和(f)分别为与共沉淀产物具有相同镍、钴离子摩尔比的草酸镍和草酸钴机械混合物的 TG-DTA 图谱。各特征峰的温度范围和峰值列于表 1。

从共沉淀产物和机械混合物的 TG-DTA 曲线和特征峰温度范围及峰值数据对比可知:共沉淀产物只含一个脱水吸热峰和一个热分解吸热峰;脱水吸热峰温介于二水草酸钴和二水草酸镍的脱水峰温之间,热分解峰温也均介于二水草酸钴和二水草酸镍的热分解峰温之间。机械混合物均含两个脱水吸热峰和两个热分解吸热峰;两个脱水峰吸热峰分别对应二水草酸钴和二水草酸镍的脱水吸热峰,两个热分解吸热峰分别对应二水草酸钴和二水草酸镍的热分解吸热峰。由以上分析可知, $\text{pH}\leq 5.0$ 条件下得到的共沉淀产物是钴离子进入草酸镍晶格中形成的一种单相固溶体,与机械混合物的性质明显不同。

2.4 pH>5.0 条件下制备的共沉淀产物和机械混合物的 XRD 分析

图 4 所示为 $\text{pH}>5.0$ 条件下合成的纤维状草酸镍

复盐、草酸钴复盐、镍、钴离子摩尔比为 4:1(初始原料配比)的含氨纤维状草酸镍钴复盐及相同摩尔比的纤维状草酸镍复盐和纤维状草酸钴复盐机械混合物的 XRD 谱。其中,图 4 (a)和(b)所示分别为本实验中合成的纤维状草酸镍复盐和和纤维状草酸钴复盐的 XRD 谱。这两种草酸盐因为含有氨或铵离子,目前尚无标准卡对照,因此,不能确定其物相成分。图 4 (c)和(d)所示分别为 $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=4:1$ 的配位共沉淀产物和相同摩尔比的草酸镍复盐与草酸钴复盐机械混合物的 XRD 谱。通过比较其 X 射线衍射谱和数据可知:机械混合物的 X 射线衍射峰基本上包含草酸镍复盐和草酸钴复盐的所有衍射峰,是两者简单的加和。而共沉淀产物衍射峰类似于草酸镍复盐的衍射峰,结晶程度较高,峰位置和 d (晶面间距)值也类似于草酸镍复盐的,但是由于无法标识出草酸镍复盐和草酸钴复盐以及共沉淀产物的物相结构,因此,需进一步采用 TG-DTA 来鉴别共沉淀物是否作为一种单相化合物。

2.5 pH>5.0 条件下制备的共沉淀产物和机械混合物的 TG-DTA

图 5 所示所示为弱酸或偏碱性环境下($\text{pH}>5.0$)得到的共沉淀产物的 TG-DTA 曲线(其中镍离子与钴离子的摩尔比为初始原料中配比)。由图 5 可知,弱酸或偏碱性环境下得到的共沉淀产物的热分解行为是草酸

表 1 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、共沉淀产物及相同摩尔比的草酸镍和草酸钴机械混合物的 TG-DTA 数据
Table 1 TG-DTA data for thermal decomposition of $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ni-Co coprecipitates and mechanical mixture Ni-Co oxalate with the same molar ratios

Sample	Decomposition stage	Endothermic temperature range/ $^{\circ}\text{C}$	Endothermic peak temperature/ $^{\circ}\text{C}$
$\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dehydration	160–210	190.09
	Thermal decomposition	370–400	388.41
$\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dehydration	200–250	231.21
	Thermal decomposition	330–380	363.29
Coprecipitate with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=4:1$	Dehydration	170–250	225.45
	Thermal decomposition	340–400	365.56
Mixture with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=4:1$	Dehydration I	160–250	173.54
	Dehydration II		221.81
	Thermal decomposition I	340–400	354.85
	Thermal decomposition II		390.35
Coprecipitate with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=1:1$	Dehydration	180–250	219.55
	Thermal decomposition	350–400	379.71
Mixture with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=1:1$	Dehydration I	160–250	182.97
	Dehydration II		220.52
	Thermal decomposition I	330–400	354.81
	Thermal decomposition II		388.90

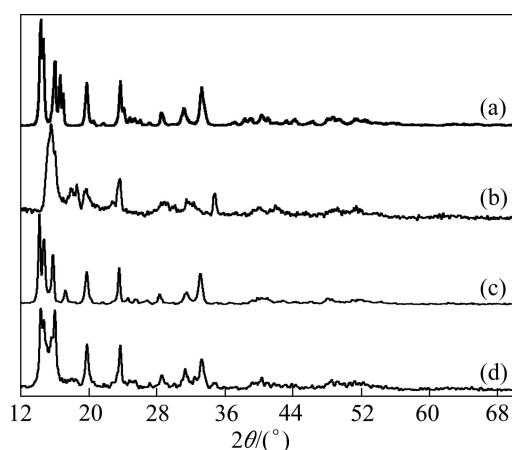


图4 pH>5.0 时合成的纤维状草酸镍复盐、纤维状草酸钴复盐、共沉淀产物与相同摩尔比的草酸镍复盐和草酸钴复盐机械混合物的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of as-synthesised nickel oxalate complex salt, cobalt oxalate complex salt, their coprecipitate and mechanical mixtures of cobalt oxalate complex salt and nickel oxalate complex salt with the same molar ratios at pH>5.0: (a) Fibrous nickel oxalate complex salt; (b) Fibrous cobalt oxalate complex salt; (c) Coprecipitate with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=4:1$; (d) Mixture of fibrous nickel oxalate and cobalt oxalate with $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=4:1$

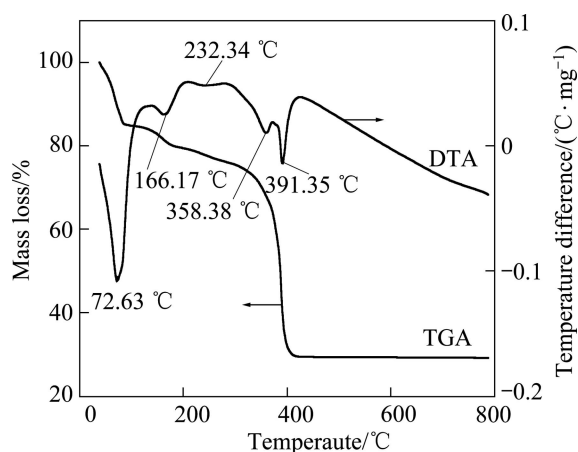


图5 pH>5.0 时合成的共沉淀产物的 TG-DTA 曲线

Fig.5 TG-DTA curves for thermal decomposition of Ni-Co coprecipitates as-synthesised at pH>5.0

镍复盐和草酸钴复盐分别热分解过程的组合,在低温下($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$)有一个脱氨峰;在 $150\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $200\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间各有一个明显的脱水峰,分别对应着理论上 $\text{CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在氮气气氛中的脱水温度范围($150\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$)和 $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在氮气气氛中的脱水温度范围($190\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$);在 $320\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间有两个热分解峰,分

别对应着 $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在高纯氮气气氛中的热分解温度范围($280\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$)和 $\text{CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在高纯氮气气氛中的热分解温度范围($320\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$)。这说明以水作为沉淀介质,草酸盐与可溶性镍盐、钴盐在弱酸或偏碱性条件下进行共沉淀反应时,得到的共沉淀产物是一种混合物。这是由于当 $\text{pH}>5.0$ 时,溶液中氨不但能与镍离子进行配合反应,而且能与钴离子进行配合反应,但由于形成的 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n$ 均比 $\text{Co}(\text{NH}_3)_n$ 稳定,因此沉淀反应开始是由 Co^{2+} 先成核,进而带动 Ni^{2+} 共沉淀,这样共沉淀过程实质上是草酸钴和草酸镍的分步沉淀。

根据以上分析可知,在 $\text{pH}\leq 5.0$ 条件下可制备出成分均匀的块状固溶体型草酸盐前驱体; $\text{pH}>5.0$ 时,由于镍、钴草酸盐的溶解度、沉淀动力学以及镍、钴离子与氨的配合平衡共同影响共沉淀过程,制备出的共沉淀为混合物,镍离子和钴离子在共沉淀产物中分布不均匀,最终产物的成分分布也会不均匀,这将导致产品的性能变差。镍钴合金的磁各向异性不仅与其成分密切相关还与其一维形貌密切相关,一维形貌的镍钴合金轴向有效磁导率很高,具有形貌各向异性和磁各向异性,其电磁性能比其他形貌的镍钴合金更加优异。因此,研究在 $\text{pH}>5.0$ 条件下制备成分均匀的一维镍、钴草酸盐固溶体型前驱体具有重要意义。张传福等^[18]在 $\text{pH}=8.2$ 条件下,利用草酸根离子与镍离子和钴离子的共沉淀反应制备了纤维状前驱体,其热分解产物也具有纤维状形貌,但其最终产品成分分布不均匀。为了解决成分分布不均匀这一问题,研究者已做了大量工作,前期研究表明^[19]:沉淀介质的变化将改变金属化合物的溶解度和化学反应平衡,从而调控共沉淀反应的进程,采用表面张力和黏度较低的沉淀介质,可使镍离子和钴离子与草酸根离子在 $\text{pH}>5.0$ 条件下发生共沉淀反应,制备出成分均匀的一维单相镍、钴草酸盐固溶体。但相关的理论和工艺问题还有待进一步研究。

3 结论

1) 在低 pH 值条件下($\text{pH}\leq 5.0$),采用液相共沉淀法,以六水氯化钴、六水氯化镍和草酸等为原料合成草酸镍、钴固溶体。根据 XRD、SEM 和 TG-DTA 可知,共沉淀产物具有与相同配比的机械混合物明显不同的特征,说明共沉淀产物为单相固溶体化合物。

2) 在弱酸或偏碱性条件下($\text{pH}>5.0$),草酸与六水氯化镍、六水氯化钴进行共沉淀反应时,得到的共沉淀产物是一种混合物。根据 XRD 和 TG-DTA 可知:

该工艺条件下共沉淀反应的实质是草酸钴复盐和草酸镍复盐的分步沉淀,其共沉淀产物非单相固溶体。

3) 镍钴合金的磁各向异性与其一维形貌和成分密切相关, $\text{pH} > 5.0$ 条件下能制备出一维共沉淀前驱体,但前驱体成分不均匀将导致最终产品的性能变差。

REFERENCES

- [1] GHahremaninezhad A, DOLATI A. A study on electrochemical growth behavior of the Co-Ni alloy nanowires in anodic aluminum oxide template[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 48(2): 275–278.
- [2] LUPI C, DELL'ERA A, PASQUALI M. Nickel-cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(5): 2101–2106.
- [3] PANÉ S, GÓMEZ E, VALLÉS E. Enhanced magnetism in electrodeposited-based CoNi composites containing high percentage of micron hard-magnetic particles[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(7): 1755–1760.
- [4] LI Yong-jie, ZHU Cun-zhen, WANG Chun-ming. Controllable synthesis, characterization and microwave absorption properties of magnetic $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ alloy nanoparticles attached on carbon nanotubes[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(12): 1–7.
- [5] LI Yong-jie, WANG Rui, QI Feng-ming, WANG Chun-ming. Preparation, characterization and microwave absorption properties of electroless Ni-Co-P-coated SiC powder[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 154(15): 4708–4715.
- [6] EOM K S, KIM M J, KIM R H, NAM D H, KWON H S. Characterization of hydrogen generation for fuel cells via borane hydrolysis using an electroless-deposited Co-P/Ni foam catalyst[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9): 2830–2834.
- [7] JOVIĆ V D, JOVIĆ B M, PAVLOVIĆ M G. Electrodeposition of Ni, Co and Ni-Co alloy powders[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(25): 5468–5477.
- [8] SCHUELE W J. Preparation of fine particles from bimetal oxalates[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(1): 83–86.
- [9] DOLLIMORE D, GRIFFITHS D L. Differential thermal analysis study of various oxalates in oxygen and nitrogen[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1970, 2(3): 229–250.
- [10] ZHU Ben-peng, WANG Zi-yu, ZHANG Yue, YU Zhi-song, SHI Jing, XIONG Rui. Low temperature fabrication of the giant dielectric material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by oxalate coprecipitation method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(2/3): 746–748.
- [11] ZHANG Yan-feng, ZHANG Jiu-xing. Rapid reactive synthesis and sintering of textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by spark plasma sintering[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 208(1/3): 70–74.
- [12] SIMON-SEVEYRAT L, HAJAJI A, EMZIANE Y, GUIFFARD B, GUYOMAR D. Re-investigation of synthesis of BaTiO_3 by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications[J]. *Ceramics International*, 2007, 33(1): 35–40.
- [13] KNAEPEN E, van BAEL M K, SCHILDERMANS I, NOUWEN R, D'HAEN J, D'OLIESLAEGER M, QUAEYHAEGENS C, FRANCO D, YPERMAN J, MULLENS J, VAN POUCKE L C. Preparation and characterization of coprecipitates and mechanical mixtures of calcium-strontium oxalates using XRD, SEM-EDX and TG[J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 318(1/2): 143–153.
- [14] DONIA A M, DOLLIMORE D. Preparation, identification and thermal investigation of solid solutions of cobalt-copper oxalates[J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 290(1): 139–147.
- [15] GALLAGHER P K. Applications of thermal analysis to the study of inorganic materials[J]. *Thermochim Acta*, 1993, 214(1): 1–7.
- [16] GAO X, CHEN D, DOLLIMORE D, SKRZYPCZAK-JANKUN E, BURCKEL P. Identification of solid solutions of coprecipitated Ni-Co oxalates using XRD, TG and SEM techniques[J]. *Thermochimica Acta*, 1993, 220: 75–89.
- [17] 谭映国, 刘卓然. 硬质合金用 Ni/Co 复合粉末的研究[J]. *有色金属: 冶炼部分*, 1998(2): 43–45.
- TAN Ying-guo, LIU Zhuo-ran. A study on Ni/Co complex powder used for cemented carbide[J]. *Noferrous Metals: Extractive Metallurgy*, 1998(2): 43–45.
- [18] 张传福, 湛菁, 邬建辉, 黎昌俊. 纤维状镍钴合金粉与镍钴复合氧化物的制备方法: 中国, 03159576.6[P]. 2005–03–30.
- ZHANG Chuan-fu, ZHAN Jing, WU Jian-hui, LI Chang-jun. A method for preparation fibrous nickel-cobalt alloy and nickel-cobalt complex oxides powders: CN 03159576.6[P]. 2005–03–30.
- [19] 湛菁. 纤维状多孔超细特种镍钴合金及复合氧化物粉末制备新方法研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006: 55–68.
- ZHAN Jing. Study on a novel method for preparation fibrous porous ultrafine special nickel-cobalt alloy and nickel-cobalt complex oxides powders[D]. Changsha: Central South University, 2006: 55–68.

(编辑 李艳红)