

文章编号:1003-7837(2005)01-0019-03

制备超细镍粉的研究进展

李杏英, 刘志强, 林衍洲

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

摘要:介绍了制备超细镍粉的主要方法,并对这些方法的制备过程、优缺点以及目前用这些方法制备的超细镍粉的情况进行了介绍,最后指出了存在的问题和未来的发展方向。

关键词:超细镍粉;制备;进展

中图分类号:TF123.7 文献标识码:A

超细镍粉通常是指粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 的镍粉,因其具有极大的表面效应和体积效应等一系列独特的物理化学性质,在催化剂、电池材料及硬质合金粘结剂等许多领域都有广泛的应用前景^[1,2]。近几年,由于移动电话、手提电脑、计算机及其它电讯设备的迅猛发展,市场对超细镍粉的需求不断增长。据统计,世界对镍氢电池的需求年均增长20%,超细镍粉的市场前景十分看好,因此超细镍粉的制备正日益受到人们的重视。

由于纳米金属粉末的制备涉及到物理、化学及材料等学科,所以对制备方法的分类目前有许多不同的观点。我们把制备超细镍粉的方法分为物理方法和化学方法^[3]。

1 物理方法

制备超细镍粉的物理方法主要有蒸发-冷凝法和机械破碎法。

1.1 蒸发-冷凝法^[1]

蒸发-冷凝法制备金属粉末是在惰性气氛的条件下,通过加热金属,使其熔化和蒸发而形成金属粉末。金属镍加热到 1452°C 即汽化,为了降低蒸发温度,采取真空蒸发。在 $1.33\ \text{MPa}$ 真空下,加热到 700°C 即得到镍蒸气,镍蒸气急速冷凝即可制得镍粉。目前,国内已有兰州大学、华中理工大学和宁波广博纳米材料有限公司开展了该方面的工作。其中

宁波广博纳米材料有限公司与加拿大麦吉尔大学等离子体研究中心合作,采用等离子蒸发法将金属镍变成镍蒸气,然后冷凝制得超细镍粉,并建立了年产 $2\ \text{t}$ 的生产线。深圳尊业公司与华中理工大学联合也建立了生产线。由于镍粉是在惰性气体保护及准热平衡状态下生成的,所以粉末纯度高、结晶良好、表面光洁。通过调节工艺参数可控制超细粉末的粒度和结构,制备出平均粒径为 $0.08\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 的镍粉,且具有球形度好、抗氧化能力强等优点。但是该法对设备的要求高,产品的成本高。

1.2 机械破碎法^[4]

机械破碎法就是指用机械力将大块固体破碎成所需粒径的加工方法。按机械力的不同可分为机械冲击式粉碎法、气流粉碎法、球磨法和超声波粉碎法等。目前,球磨法是制备超细镍粉使用最多的机械法。华南理工大学采用在氮气保护下通过机械球磨方法制备出超细镍粉。此法的优点是能连续操作,生产能力大,但粉末的形貌很难控制,同时所得粉末的粒径分布范围大、不均匀。此法目前仍处于试验阶段。

2 化学方法

目前制备超细镍粉的化学方法有许多种,概括起来主要分为还原法、电解法和热分解法等。

2.1 还原法

根据反应时的物料状态,还原法又分为固相还原法、液相还原法和气相还原法。

2.1.1 固相还原法^[5]

将碳酸镍或草酸镍加热分解得一氧化镍,一氧化镍再用活性炭等还原可制得金属镍粉。但用活性炭作还原剂时,反应速度缓慢,并且所得的镍粉易被碳沾污。吉林铁合金厂王金星等采用固态炭真空还原法,在1100~1200℃、真空度5~10 Pa的条件下,制得了金属镍粉,其中碳的质量分数小于0.02%。

2.1.2 液相还原法

液相还原法因其具有工艺简单及产品粒度、形貌、纯度和性质易控等特点,而倍受人们关注。液相还原法根据所用还原剂的不同,又分为很多种方法。

(1)多元醇法^[6] 法国的Figlarz等用弱有机还原剂乙二醇还原粒径小于0.1 μm的氢氧化镍,制得粒径小于1 μm超细镍粉。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。武汉理工大学李鹏等在前人工作的基础上,用1,2-丙二醇作还原剂,制备了晶粒尺寸小于50 nm、具有面心立方晶体结构的纳米镍粉。与乙二醇相比,采用丙二醇作还原剂可获得粒径更小的纳米镍粉,且可明显缩短反应时间。

(2)水合肼还原法^[7] 日本的中川一兵等采用含水合肼的混合还原剂还原镍盐来制备镍粉,反应较快,但所得镍粉的粒径大且形状不规则,团聚严重。华东理工大学国家超细粉末工程研究中心用水合肼作还原剂,以PVP为分散剂,AgNO₃为成核剂,适当调整AgNO₃和PVP的用量,可制得粒径为0.1~5 μm的球形超细镍粉,且分散良好。

(3)水溶性镍盐加压氢还原^[8] 将水溶性镍盐如氢氧化镍、草酸镍等用加压氢气还原,可制得超细镍粉。碱式碳酸镍水浆采取浆化氢还原法制得粒径为0.1~2 μm的超细镍粉。此法需要不锈钢高压反应釜及催化剂,制备过程较复杂。中国科学院化工冶金研究所用葱醌作催化剂,在200℃以上水热的条件下,可以有效地将氢氧化镍浆料还原制成超细镍粉。在200~225℃,P(H₂)=3.3 MPa,葱醌4.0 g/L和还原30 min的条件下,可得到平均粒径约为300 nm的球状超细镍粉。

(4)联氨还原法^[1] 在含Ni²⁺的NiCO₃、NiO₂、Ni(NO₃)₂等溶液中,加入氢氧化钠和联氨溶液,再加热到90℃,即可获得粒度1 μm左右的球形镍粉。本法具有原料易得、设备简单、操作方便、产品收率

高和质量好等特点。

(5)金属还原法^[1] 在含镍的溶液中加入一种电位比镍低的金属粉末,可将镍置换出来。目前,该法能制备粒度小于1 μm的超细镍粉,但制备镍粉的过程中易混入其它杂质,且除杂较困难。

2.1.3 气相还原法^[9]

日本Toho钛公司将固体NiCl₂在1200K左右气化,蒸气NiCl₂与H₂逆流还原制得粒径为0.4~1.0 μm的球形超细镍粉。该方法已实现工业化生产。用该法制备的镍粉具有球形度好及粒度分布窄等特点,已广泛应用于陶瓷电容器中代替贵金属钌。但该方法对设备的耐腐蚀能力要求较高。Morozor等将NiO与丙烷在氮气气氛下于3000K高温下进行反应,制得粒径为0.05~0.1 μm的超细镍粉。此法对设备要求高,成本高,很难实现工业化。

2.2 电解法^[10,11]

电解法制备超细镍粉就是在电解池中加入含Ni²⁺溶液,以石墨或贵金属作电极,接通电源并周期性改变电流方向,生成的镍粉掉入电解池底部,然后用磁性材料收集。体系的不同,电解槽结构的不同,电解工艺也各不相同。用电解法生产超细镍粉的成本高。日本新开发的电解技术已能小批量生产纳米级的超细镍粉。我国浙江工业大学应用化学系提出了以NH₄Cl+NiCl₂为基础电解液的工艺,采用经改进的循环电解装置制得镍粉,其指标如下:纯度大于98%,比表面积大于80 m²/g,平均粒径为1~2 μm,形貌为球形。

2.3 热分解法

目前,制备超细镍粉的热分解法主要有羟基镍热分解法和草酸盐热分解法等。

2.3.1 羟基镍热分解法^[12]

羟基镍热分解法最初于19世纪由Luding Mond及其合作者Carl Langer共同开发,现已实现大规模工业化生产。其主要原理是在40~100℃、常压的条件下,将金属镍与CO反应生成羟基镍,然后通过羟基镍的热分解得到高纯度的链珠状羟基镍粉。通过改变体系的温度、浓度、羟基镍气体的供给速率,可得到具有不同物理性能的产品,通过控制羟基镍气体的加入量,还可得到不同微观形貌的镍粉。目前,该法工业生产的镍粉的平均粒径为0.2~1.0 μm多种规格。该法生产的超细镍粉比表面积大,在电池材料中用作催化剂的效果好。但由于分解反应在热解塔中进行,随着温度升高,颗粒容易烧结在一起。此外,羟基镍是剧毒物质,容易造成环境污染。

2.3.2 草酸镍热分解法^[13]

中南工业大学将草酸铵溶液加热到 60~80℃,用超声波喷雾器以一定流速喷入氯化镍溶液中,生成镍铵复合草酸盐沉淀的前驱物,然后在 400~440℃的高温下,在有保护性气氛的加热炉内将此前驱物热分解制得纤维状的超细镍粉,其构成粒子的粒径小于 50 nm。目前,中南大学和深圳市中金岭南股份有限公司合作,成功开发了一条 80 t/a 的镍盐沉淀转化-热分解法生产超细镍粉的生产线,实现了工业化生产。草酸镍热分解法生产超细镍粉具有产品成本低,设备简单,粉末粒度、形貌可控,热分解温度低,产品性能稳定,重现性好,且生产过程无毒、无污染等优点,倍受业内人士的青睐。

3 结 语

制备超细镍粉的方法很多,除了上面所列举的方法外,还有 γ 射线辐照法、微乳液相等。制备超细镍粉的方法大部分还处于实验室阶段。目前,工业生产上用得较多的方法主要有羟基镍热分解法、蒸发-冷凝法、气相还原法以及电解法。我国超细镍粉的生产技术和工艺装备与发达国家相比还存在一定的差距,生产出来的超细镍粉在粉末粒度、表面性能、颗粒形状及均匀程度等方面也不及国外产品。因此,目前我国所需的超细镍粉主要靠进口,价格昂贵。如何加速我国超细镍粉的研制和开发,生产出质优价廉的超细镍粉,是摆在我们面前的一个重要课题。近年我国研发出来的草酸镍热分解法生产超细

镍粉,目前虽处于小规模的生产阶段,但可以预计,未来的几年将得到迅猛发展。

参考文献:

- [1] 陈振兴. 超细镍粉制备技术[J]. 湖南有色金属, 1995, 11(6):41-42.
- [2] 唐献民. 超细镍粉产不足需,市场看好[J]. 有色金属, 2001(2):48.
- [3] 陈毓敏,何旭敏,蓝伟光,等. 单分散纳米微粒制备方法研究[J]. 化学通报, 2003(7):441-448.
- [4] 张立德,牟季美. 纳米材料与纳米结构[M]. 北京:科学出版社, 2001.
- [5] 王金星. 固态碳还原法真空制取金属镍粉的试验研究[J]. 铁合金, 1998(2):27-3.
- [6] 李鹏,宫建国,张清杰,等. 1,2-丙二醇液相还原法制备纳米镍粉的研究[J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(3):259-262.
- [7] 沈勇,张宗涛,赵斌,等. 溶液还原法制备球形超细镍粉[J]. 物理化学学报, 1995, 12(5):460-463.
- [8] 梁焕珍. $N(OH)_2$ 水浆蒽醌催化水热还原制备超细镍粉[J]. 化工冶金, 1995, 16(4):307-310.
- [9] Katayama, Hideshi, Saito R R. Ultrafine nickel powder [P]. US Pat:6596052, 2003-06-22.
- [10] 姜力强,张晓忠,毛信表,等. 超细镍粉电解制备工艺研究[J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(1):87-91.
- [11] 赵奇金,李日辉,赵德厚,等. 低氯硫酸镍电解液生产镍粉[J]. 粉末冶金技术, 1997, 15(3):163-186.
- [12] 牛明勤,吴介达. 超细镍粉的制备进展[J]. 精细化工, 2003, 20(12):715-717.
- [13] 邬建辉. 纤状维纳米级镍粉制备的前驱体热分解[J]. 有色金属, 2003, 55(4):24-26.

Research progress in preparation of ultrafine nickel powders

LI Xing-ying, LIU Zhi-qiang, LIN Yan-zhou

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Some of the recent advances in the synthesis of ultrafine nickel powder were reviewed. The development of the relative research and application at home and abroad were introduced as well. Several major challenges were also analyzed and the future directions were forecasted.

Key words: ultrafine nickel powder; preparation; progress