



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102554259 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201210026132. 2

(22) 申请日 2012. 02. 07

(71) 申请人 宇辰新能源材料科技无锡有限公司
地址 214064 江苏省无锡市滨湖区十八湾路
288 号湖景科技园 6 号 111

(72) 发明人 何爱山

(51) Int. Cl.

B22F 9/24 (2006. 01)

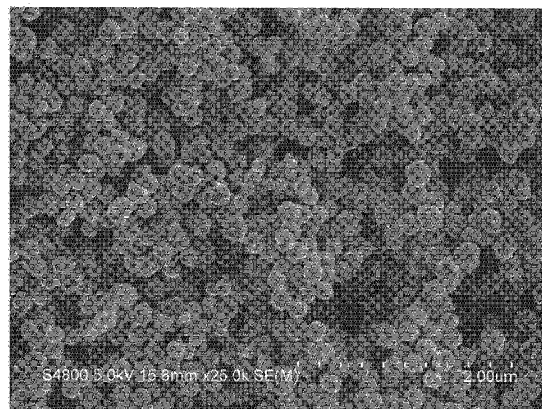
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,包括:(1) 将镍盐和表面活性剂溶于水中搅拌,调节 pH 值为 2-4 得到 A 液;将还原剂和碱溶于水得到 B 液;(2) 将 A 液加热至 50-90℃,把 B 液倾倒入 A 液得 A 与 B 混合溶液;保持温度在 50-90℃至反应溶液变清,然后冷却至 10-30℃,反应产物经固液分离得到镍粉滤饼,经水洗,无水乙醇洗涤;洗涤后的镍粉滤饼除去乙醇和水分即得。本发明的生产工艺简短易控,成本低,适合于工业化生产;制备的亚微米镍粉具有完全的球形结构,粒子表面光滑,粒径可控且粒径分布窄、抗氧化性强、分散性好、平均粒度为 200-800nm。



1. 一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,包括:

(1) 将镍盐和表面活性剂溶于水中搅拌均匀,用酸调节 pH 值为 2-4 得到 A 液;将还原剂和碱溶于水中得到 B 液;

(2) 将上述 A 液加热至 50-90℃,把上述 B 液倾倒入 A 液得 A 与 B 混合溶液,其中 A 液与 B 液的体积比为 4:1~2:3;保持温度在 50-90℃至反应溶液变清,然后冷却至 10-30℃,反应产物经固液分离得到镍粉滤饼,所述滤饼经水洗,无水乙醇洗涤;将无水乙醇洗涤后的镍粉滤饼在真空 40-60℃除去乙醇和水分得到球形亚微米镍粉。

2. 根据权利要求 1 所述的一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 (1) 中的镍盐为 NiSO_4 、 NiCl_2 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$,A 液中镍盐的浓度为 0.0125~1.5mol/L。

3. 根据权利要求 1 所述的一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 (1) 中的表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、油酸、聚乙二醇或聚乙烯醇,A 液中表面活性剂的浓度为 1.25~125g/L。

4. 根据权利要求 1 所述的一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 (1) 中的酸为硫酸、盐酸或硝酸。

5. 根据权利要求 1 所述的一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 (1) 中的还原剂为水合肼、或抗坏血酸和 / 或对苯二酚与水合肼的混合物,B 液中还原剂的浓度为 0.8~25mol/L。

6. 根据权利要求 1 所述的一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 (1) 中的碱为氢氧化钠或氨水,B 液中碱的浓度为 1.6~30mol/L;所述的碱使用碳酸钠等同替代。

7. 根据权利要求 1、2、3、5 或 6 所述的一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 (2) A 与 B 混合溶液中的镍盐的终浓度为 0.01~0.6mol/L,表面活性剂的终浓度为 1.0~50g/L,还原剂的终浓度为 0.5~5.0mol/L,碱的终浓度为 1.0~6.0mol/L,终 pH 值为 10.0~12.5。

8. 根据权利要求 7 所述的一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 (2) A 与 B 混合溶液中,镍盐的终浓度为 0.05~0.4mol/L,表面活性剂的终浓度为 10.0~40g/L,还原剂的终浓度为 1.0~5.0mol/L,碱的终浓度为 2.0~5.0mol/L,终 pH 值为 11.0~12.0。

9. 根据权利要求 1 所述的一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 (2) 中冷却的方法为向反应液中加水;产物的固液分离为真空过滤或者离心。

10. 根据权利要求 1 所述的一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 (2) 制得的球形亚微米镍粉的平均粒径为 200-800nm。

粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及镍粉制备技术领域,尤其是涉及一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法。

背景技术

[0002] 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,在催化剂、烧结活化剂、导电浆料、电池、硬质合金等领域得到了广泛的应用,镍粉的制备方法研究受到了国内外的极大关注。目前制备超细镍粉的方法有以下几种:

[0003] (1) 碳基镍热分解法,该法首先由英国蒙德提出,现已实现大规模工业化。它主要分两步进行:第一步在 $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、常压的条件下将 CO 与镍反应生成羰基镍 $\text{Ni}(\text{CO})_4$;第二步是在热分解塔中使羰基镍分解得镍粉。该法工业生产的镍粉的平均粒径为 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 多种规格。目前,加拿大、英国、美国、俄罗斯均有生产。该法存在两个缺点:一是热解塔内分解温度较高,镍粉易烧结故粒径较大;二是羰基镍是一种剧毒物质,有碍人体健康,对环境造成极大污染。

[0004] (2) 电解法,电解法一般采用镍板作阳极,贵金属或石墨作阴极,在电解池中加入含有 Ni^{2+} 的溶液,接通电源,控制一定的槽电压及电流密度,并周期性改变电流方向。这样经过一段时间后,就能用磁性材料在电解池的底部收集到镍粉。该法是工业上常用方法,但缺点是能耗较高,制得的镍粉较粗,形貌不圆整。

[0005] (3) 蒸发-冷凝法,该法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 1425°C 即气化,蒸气急速冷凝即可制得镍粉。采用真空环境蒸发可以降低蒸发温度,急冷方式不同,生成的镍粉各具特色。该法缺点:生产效率低,颗粒易氧化,设备复杂,技术要求高,成本昂贵,因此难以实现工业化生产。

[0006] (4) 高压氢还原法,在高压釜内,催化剂存在下用氢气还原镍的氨性水溶液或不溶于水的碱式碳酸镍、氢氧化镍等水浆液,可制得平均粒径为 $1.0\text{--}1.2 \mu\text{m}$ 的镍粉。喻克宁等报道了在碱性介质中,在一定温度下,以 PdCl_2 为催化剂,氢气还原氢氧化镍水浆液而制得平均粒径几十纳米的超细镍粉。中国科学院化工冶金研究所以蒽醌作催化剂,在 200°C 以上水热的条件下,有效地将氢氧化镍浆料还原制成超细镍粉。此法需要不锈钢高压反应釜及催化剂,制备过程较复杂,不便于工业化生产。

[0007] (5) 常压液相还原法,常压液相还原法是将镍盐水溶液 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 悬浮液与硼氢化钠和联氨混合液反应,还原出来的镍粉凝聚体用乙醇或丙酮处理,可得粒径为 $2 \mu\text{m}$ 以下分散均匀的高纯度超细镍粉。谢克难等系统的研究了联氨还原 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 料浆制取超细镍粉的过程中,反应条件对产品收率、粒度及形貌的影响。廖立在液相还原法合成纳米镍粉的研究中采用联氨和次亚磷酸钠为还原剂,在优化条件下制得平均粒度为 60nm 的球形镍粉。常压液相还原法原料易得,设备简单,操作简便,产品收率高,纯度高,颗粒尺寸小、分布均匀,有较好发展前景。但还原剂中硼氢化钠价格昂贵,次亚磷酸钠又容易生成 Ni-P 合金而影响产

品性能,联氨便成为首选的还原剂。

[0008] (6) 气相还原法,气相还原法是基于高温 1000℃ 以上将金属氯化物气化并在还原反应器内通入氢气进行气相还原,生成的金属粉末被惰性气体带出、冷却、收集。日本 Toho 钛公司将固体 NiCl_2 在 1200K 左右气化,蒸气 NiCl_2 与 H_2 逆流还原制得粒径为 $0.4 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的球形超细镍粉。用该法制备的镍粉具有球形度好及粒度分布窄等特点,但由于氯化反应及还原在高温 1000℃ 以上及高腐蚀性介质 Cl_2 , HCl 中进行,因此对设备的耐腐蚀能力要求较高,成本也高,很难实现工业化。

[0009] (7) 固相还原法,固相还原法是将碳酸镍或草酸镍加热分解得一氧化镍,一氧化碳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。Baburaj 等在特定氩气气氛中通过机械球磨无水 NiCl_2 与 Na 或 Mg,由固态置换反应制备超细镍粉,粒径为 $7 \sim 13\text{nm}$ 。此外,还有用 H_2 还原氧化镍、草酸镍或碳酸镍的固态还原法,虽然工艺比较简单,但必须利用化学试剂作原料,因此一直没有得到推广。

[0010] 镍粉的化学活性好,容易与其他物质发生化学反应;且镍粉具有磁性,颗粒间容易相互吸引。目前所制备的亚微米镍粉大多数粒度分布大,颗粒均匀性和分散性不好。

发明内容

[0011] 本发明为解决上述技术问题,在于提供一种生产工艺简短易控,设备投资少,生产成本低,易于实现工业化生产的方法;且制备的产品粒子表面光滑,粒径可控且粒径分布窄、抗氧化性强、分散性好。

[0012] 本发明所解决的技术问题采用以下技术方案来实现:

[0013] 一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,包括:

[0014] (1) 将镍盐和表面活性剂溶于水中搅拌均匀,用酸调节 pH 值为 2-4 得到 A 液;将还原剂和碱溶于水中得到 B 液;其中 A 液中镍盐的浓度为 $0.0125 \sim 1.5\text{mol/L}$,表面活性剂的浓度为 $1.25 \sim 125\text{g/L}$;B 液中还原剂的浓度为 $0.8 \sim 25\text{mol/L}$,碱的浓度为 $1.6 \sim 30\text{mol/L}$;

[0015] (2) 将上述 A 液加热至 $50 \sim 90^\circ\text{C}$,把上述 B 液倾倒入 A 液得 A 与 B 混合溶液,其中 A 液与 B 液的体积比为 $4:1 \sim 2:3$;保持温度在 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ 至反应溶液变清,然后冷却至 $10 \sim 30^\circ\text{C}$,反应产物经固液分离得到镍粉滤饼,经水洗去除滤饼中的杂质;洗涤后的滤饼用无水乙醇洗涤除去水分;将无水乙醇洗涤后的镍粉滤饼在真空 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 除去乙醇和微量水分得到球形亚微米镍粉。

[0016] 所述步骤 (1) 中的镍盐为 NiSO_4 、 NiCl_2 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。

[0017] 所述步骤 (1) 中的表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚丙烯酸 (PAA)、油酸、聚乙二醇 (PEG)、或聚乙烯醇 (PVA)。

[0018] 所述步骤 (1) 中的酸为硫酸、盐酸或硝酸。

[0019] 所述步骤 (1) 中的还原剂为水合肼、或抗坏血酸和 / 或对苯二酚与水合肼的混合物。

[0020] 所述步骤 (1) 中的碱为氢氧化钠或氨水。

[0021] 所述步骤 (1) 中的碱可以使用碳酸钠等同替代。

[0022] 所述步骤 (2) A 与 B 混合溶液中的镍盐的终浓度为 $0.01 \sim 0.6\text{mol/L}$,表面活性剂

的终浓度为 1.0 ~ 50g/L, 还原剂的终浓度为 0.5 ~ 5.0mol/L, 碱的终浓度为 1.0 ~ 6.0mol/L, 终 pH 值为 10.0 ~ 12.5。

[0023] 作为优选的技术方案 A 与 B 混合溶液中, 镍盐的终浓度为 0.05 ~ 0.4mol/L, 表面活性剂的终浓度为 10.0 ~ 40g/L, 还原剂的终浓度为 1.0 ~ 5.0mol/L, 碱的终浓度为 2.0 ~ 5.0mol/L, 终 pH 值为 11.0 ~ 12.0。

[0024] 所述步骤 (2) 中冷却的方法为向反应液中加水。

[0025] 所述步骤 (2) 中产物的固液分离可以是真空过滤或者离心。

[0026] 所述步骤 (2) 制得的球形亚微米镍粉的平均粒径为 200-800nm。

[0027] 本发明在制备的过程中添加合适的分散剂来有效的防止镍颗粒的团聚, 提高镍粉的分散性。

[0028] 本发明具有的有益效果是:

[0029] (1) 本发明生产工艺简短易控, 设备投资少, 生产成本低, 易于实现工业化生产; 通过调节镍盐的 pH 值来实现镍粉粒度和形貌的可控生产; 还采用倾倒入法, 该方法操作简便, 采用倾倒入法进行氧化还原反应, 会使每个镍颗粒成核与生长的时间保持一致, 适合大规模工业生产;

[0030] (2) 本发明的方法, 克服了现有技术的缺点, 用廉价的还原剂来替代部分水合肼, 既有效的缓和了还原剂的还原性, 又减低了水合肼的用量;

[0031] (3) 本发明制备的亚微米镍粉具有完全的球形结构, 粒子表面光滑, 粒径可控且粒径分布窄、抗氧化性强、分散性好、平均粒度为 200-800nm; 该镍粉可广泛应用于多层陶瓷电容器、粉末冶金、磁性材料等行业。

附图说明

[0032] 图 1 为本发明工艺流程图;

[0033] 图 2 为本发明实施例 1 制备的直径为 200nm 镍粉的 SEM 图;

[0034] 图 3 为本发明实施例 2 制备的直径为 500nm 镍粉的 SEM 图。

具体实施方式

[0035] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解, 下面结合具体图示, 进一步阐述本发明。

[0036] 实施例 1

[0037] 一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法, 包括:

[0038] (1) 将 0.025mol NiCl_2 和 5gPVP 溶于水中均匀混合并用稀盐酸调节为 pH 值为 2 得到 250mlA 液; 将 1.0mol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 2.0molNaOH 混溶于水中得到 250mlB 液;

[0039] (2) A 液加热至 90℃, 把 B 液倾倒入 A 液, 反应体系温度维持恒定, 充分搅拌至混合溶液变清, 然后加入冷水冷却至室温 (10 ~ 30℃); 将反应产物经离心分离, 滤饼经水洗去除滤饼中的杂质, 将废水集中处理; 洗涤后的滤饼用无水乙醇洗涤除去水分, 将无水乙醇进行回收; 将无水乙醇洗涤后的镍粉滤饼在真空 40℃ 除去乙醇和微量水分得到平均粒径为 200nm 的球形亚微米镍粉。

[0040] 实施例 2

[0041] 一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,包括:

[0042] (1) 将 0.1mol NiSO_4 和 10gPVA 溶于水中均匀混合并用稀硫酸调节为 pH 值为 3 得到 300mlA 液;将 1.0mol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.0mol 抗坏血酸和 2.0mol Na_2CO_3 混溶于水中得到 200mlB 液;

[0043] (2)A 液加热至 70℃,把 B 液倾倒入 A 液,反应体系温度维持恒定,充分搅拌至混合溶液变清,然后加入冷水冷却至室温(10 ~ 30℃);将反应产物经真空过滤,滤饼经水洗去除滤饼中的杂质,将废水集中处理;洗涤后的滤饼用无水乙醇洗涤除去水分,将无水乙醇进行回收;将无水乙醇洗涤后的镍粉滤饼在真空 50℃除去乙醇和微量水分得到平均粒径为 500nm 的球形亚微米镍粉。

[0044] 实施例 3

[0045] 一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,包括:

[0046] (1) 将 0.2mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 20.0gPEG 溶于水中均匀混合并用稀盐酸调节为 pH 值为 4 得到 350mlA 液;将 1.5mol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.0mol 对苯二酚和 1.0molNaOH 混溶于水中得到 150mlB 液;

[0047] (2)A 液加热至 60℃,把 B 液倾倒入 A 液,反应体系温度维持恒定,充分搅拌至混合溶液变清,然后加入冷水冷却至室温(10 ~ 30℃);将反应产物经真空过滤,滤饼经水洗去除滤饼中的杂质,将废水集中处理;洗涤后的滤饼用无水乙醇洗涤除去水分,将无水乙醇进行回收;将无水乙醇洗涤后的镍粉滤饼在真空 60℃除去乙醇和微量水分得到平均粒径为 800nm 的球形亚微米镍粉。

[0048] 实施例 4

[0049] 一种粒度可控球形亚微米镍粉的制备方法,包括:

[0050] (1) 将 0.05mol NiCl_2 和 10gPAA 溶于水中均匀混合并用稀盐酸调节为 pH 值为 3 得到 400mlA 液;将 1.0mol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.5mol 抗坏血酸和 2.5mol 氨水混溶于水中得到 100mlB 液;

[0051] (2)A 液加热至 90℃,把 B 液倾倒入 A 液,反应体系温度维持恒定,充分搅拌至混合溶液变清,然后加入冷水冷却至室温(10 ~ 30℃);将反应产物经离心分离,滤饼经水洗去除滤饼中的杂质,将废水集中处理;洗涤后的滤饼用无水乙醇洗涤除去水分,将无水乙醇进行回收;将无水乙醇洗涤后的镍粉滤饼在真空 40℃除去乙醇和微量水分得到平均粒径为 400nm 的球形亚微米镍粉。

[0052] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

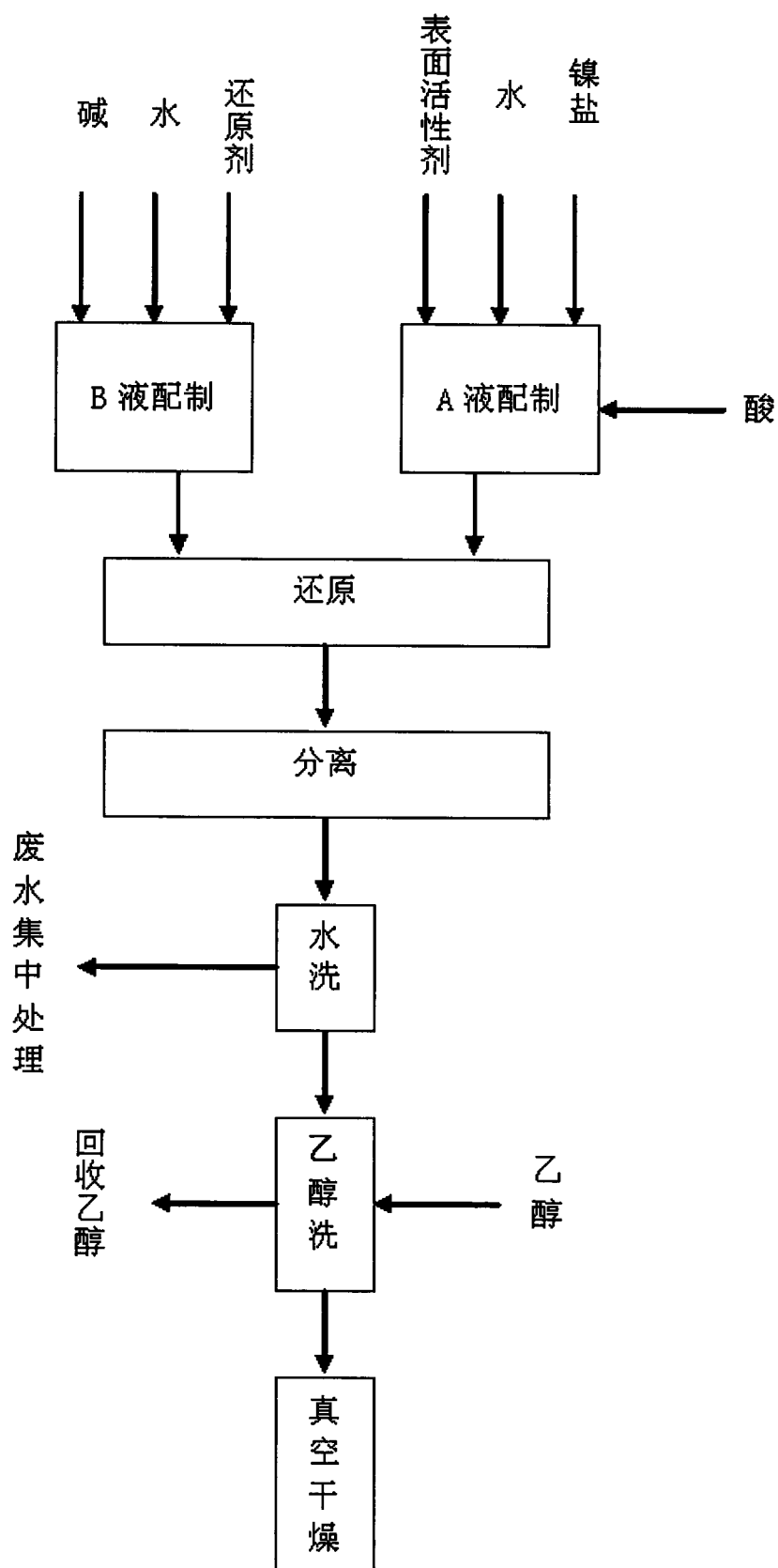


图 1

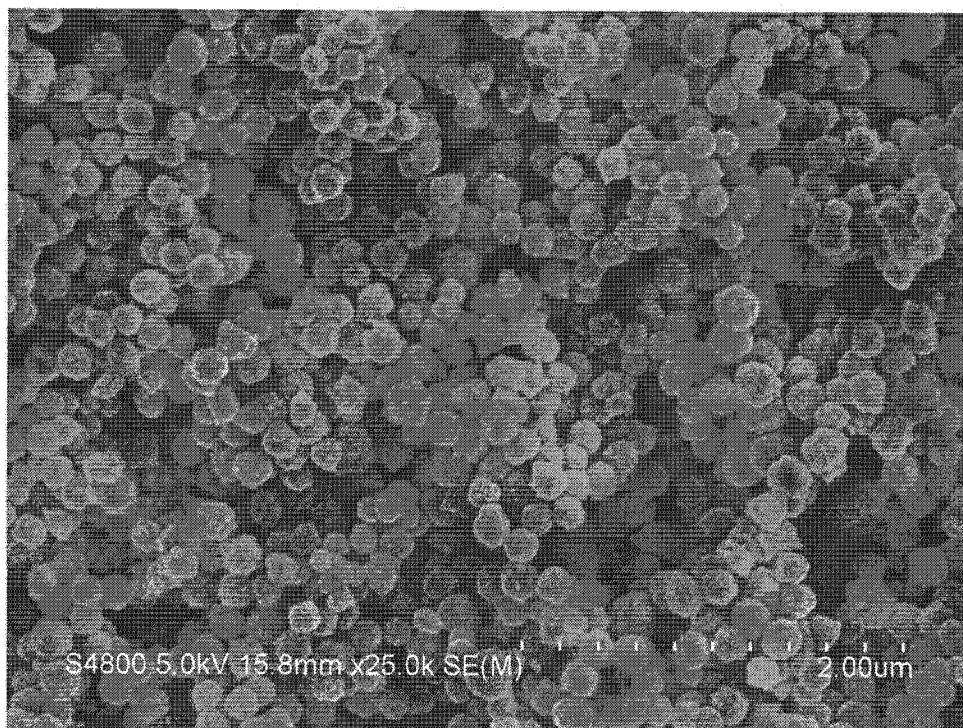


图 2

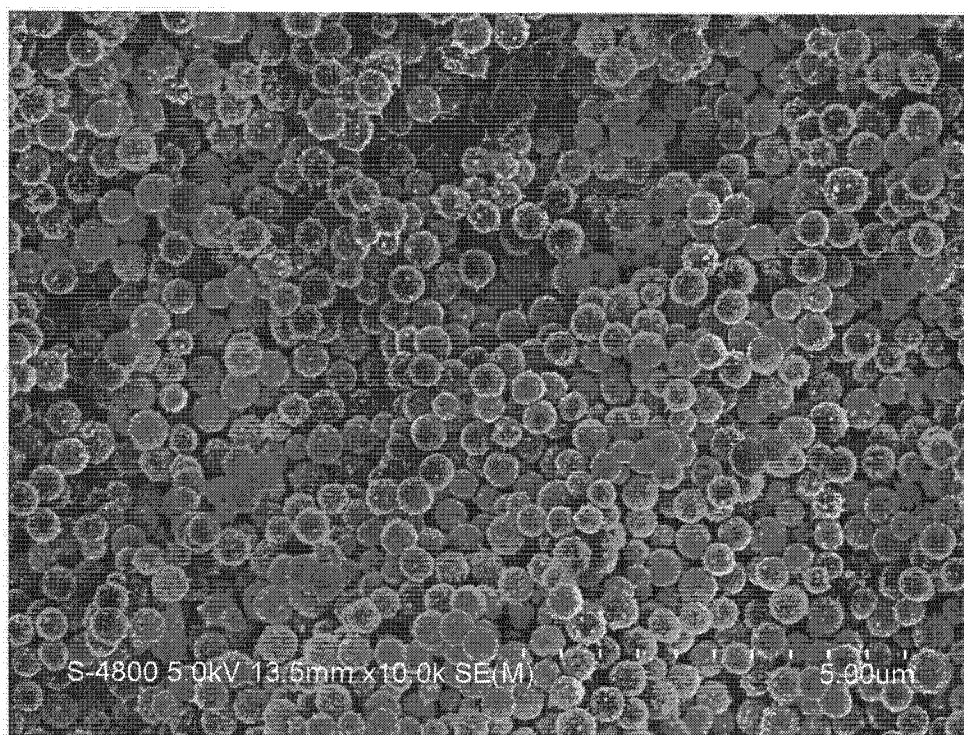


图 3