

引文格式:路文,施善林,舒方霞,等.基于水合肼-硼氢化钾-氢还原法制备超细镍粉工艺研究[J].中国有色冶金,2025,54(4):85-92.

LU Wen, SHI Shanlin, SHU Fangxia, et al. Preparation of ultrafine nickel powder based on hydrazine hydrate-potassium borohydride-hydrogen reduction process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(4):85-92.

基于水合肼-硼氢化钾-氢还原法制备超细镍粉工艺研究

路文,施善林,舒方霞,赵宣泊,张家赫

(沈阳有色金属研究院有限公司,辽宁 沈阳 110141)

[摘要] 针对目前超细镍粉制备存在的粒度分布控制和防氧化问题,本文以硫酸镍为原料,提出采用水合肼-硼氢化钾-氢还原体系制备超细镍粉的方法,并采用 SEM、XRD 等表征方法对优化条件下制备的镍粉进行性能分析,得到以下主要结论。水合肼还原工艺优化条件为还原温度 333.15 K、还原时间 150 min、溶液 pH8.0~8.5、镍离子物质的量浓度 1.25 mol/L、水合肼与镍离子物质的量比 1.35、六偏磷酸钠质量浓度 1.5%,在此条件下,镍还原率可稳定在 99% 左右;镍粉还原沉淀过程中引入适量的硼氢化钾,可克服水合肼还原所具有的诱导期,改善镍粉粒度的可控制性,在试验条件下,加入 8.37×10^{-3} g/L 硼氢化钾可以使镍粉粒径达到 1 μm 以下;采用氢气还原镍粉可以降低产物氧含量,控制粉末颗粒的长大幅度,在还原温度 673.15 K、还原时间 120 min 的条件下,镍粉含氧量为 0.56%,粒径为 0.51 μm ;在优化工艺条件下所制备的镍粉纯度高于 99.5%、粒度 0.5~1 μm 、比表面积 3.6~4.24 m^2/g 、松装比重 0.5~0.6 g/cm^3 ,该指标由于国内同类产品,达到了国外同类产品水平。本研究方法的创新之处在于镍粉制备过程中引入硼氢化钾控制粒径范围及采用氢还原进行防氧化处理,此方法工艺流程短、劳动环境好、无污染,具有推广价值。

[关键词] 超细镍粉;水合肼;还原法制备;防氧化技术;粒度控制;比表面积;松装比重

[中图分类号] TF815; TF123.7+2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)04-0085-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.04.009

近年来,镍工业在各领域的应用和开发非常具有吸引力,如在钢铁工业、特殊合金、军事领域、磁性材料、医疗卫生、电池等方面的应用^[1]。超细镍粉通常是指粒径小于 1 μm 的金属镍粉,具有特殊的物理性质和化学性质,表现在尺寸小、体积效应和表面效应大、活性中心多等,在磁性、热阻、化学活性等方面有许多的特殊性质。

超细镍粉的制备方法有羰基镍热分解法、蒸发-冷凝法、化学还原法以及电解法等^[2]。羰基镍热分解法成本比较高,在制备镍粉过程中发生不完全反

应,制备出的镍粉颗粒在高温易团聚,更重要的是其毒性比较大;蒸发-冷凝法难以掌握最佳工艺条件,生产效率低,颗粒易氧化,设备比较复杂,技术要求严格,成本高;化学还原法对设备的耐腐蚀能力要求较高,适于生产需求特殊且需求量不大的超细镍粉;电解法具有腐蚀性强、劳动条件差、耗能高、粒度不易控制、污染环境等缺点^[3-7]。

针对上述问题本文提出了水合肼-硼氢化钾-氢还原体系制备超细镍粉的方法,该方法可以解决超细镍粉制备过程中镍粉粒度分布控制和超细镍粉防氧化两个关键问题,使超细镍粉产品质量得到保证。研究采用因素试验考察还原温度、还原时间、溶液 pH 值、镍离子浓度、还原剂用量等条件对镍还原率及镍粉指标的影响,并采用 SEM、XRD

[收稿日期] 2025-01-20 [修订日期] 2025-03-02

[录用日期] 2025-03-05 [出版日期] 2025-08-01

[第一作者] 路文(1998—),男,辽宁新民人,初级工程师,从事有色金属冶金工艺研究。

等表征方法对所制备镍粉进行性能分析,研究结果可为水合肼还原法制备超细镍粉提供理论及数据参考。

1 试验介绍

1.1 试验试剂及仪器

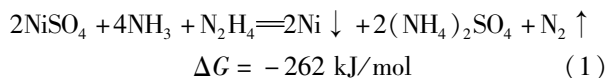
1) 主要试剂。试验中用到的主要试剂有分析纯六偏磷酸钠 (NaPO_3)₆ (国药集团化学试剂有限公司, 中国)、硼氢化钾 KHB (国药集团化学试剂有限公司, 中国)、分析纯氨水 NH_4OH (天津市大茂化学试剂厂, 中国)、分析纯无水甲醇 CH_3OH (天津市大茂化学试剂厂, 中国)、分析纯水合肼 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (天津市大茂化学试剂厂, 中国)、工业一级硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (沈阳新兴试剂厂, 中国)。

2) 主要试验仪器。试验中用到的主要仪器包括烧杯 (上海市梅特勒-托利多仪器有限公司, 中国)、501 型超级恒温器 (常州智博瑞仪器制造有限公司, 中国)、KQ5200DE 超声波清洗器 (昆山市舒美超声仪器有限公司, 中国)、101 型鼓风干燥箱 (上海科恒实业发展有限公司, 中国)、JSM-IT800 扫描电子显微镜 (日本电子株式会社, 日本)、D8 Advance X 射线衍射仪 (德国布鲁克公司, 德国)、Battersize2600 激光粒度仪 (丹东百特仪器有限公司, 中国) 和 DF-101S 磁力搅拌器 (巩义市予华仪器有限责任公司, 中国)。

1.2 试验原理

根据热力学条件, 从含镍溶液中沉积镍的还原剂种类很多, 选择还原体系必须满足以下条件: ①所产金属镍粉纯度高, 粒径范围窄, 形态规整; ②还原体系不引入其他金属杂质, 反应速度适宜, 且易于控制, 镍还原率高; ③还原剂价格低, 不产生环境污染。

通过对诸多还原剂的探索试验和理论分析, 选择水合肼为还原剂, 其还原沉积镍的反应见式(1)^[8-9]。



水合肼作为还原剂在热力学上是被充分认可的, 但动力学条件不佳, 还原反应动力学曲线呈 S 形, 属自催化反应的动力学曲线形式, 存在反应诱导期。试验表明, 在整个反应过程中存在一个速度突变过程, 使过程不易控制。为改善动力学条件, 同时控制镍粉的粒径和形貌, 必须控制晶核的生成数量

和长大速度, 使其均相成核后, 生成镍沉积于晶核表面并按一定的方式排列, 通过降低晶核的生成能和表面能抑制晶核的长大速度; 获得超细镍粉后需进行氢还原防氧化处理, 以提高镍粉的纯度。

1.3 试验方法

以硫酸镍为原料, 采用水合肼-硼氢化钾-氢还原体系制备超细镍粉。首先, 将一定量的硫酸镍加入到 1 000 mL 锥形瓶中, 加入去离子水充分溶解; 再向溶液中加入氨水调节 pH 值, 并将溶液在磁力搅拌器上连续搅拌 30 min, 将其充分混合; 然后, 加入溶有硼氢化钾的水合肼进行还原反应, 至规定时间结束; 反应结束后, 将产物抽滤并依次用水和乙醇各洗涤 3 次, 随后在真空干燥箱中烘干, 最后在氢气氛围下还原备用。工艺流程如图 1 所示。

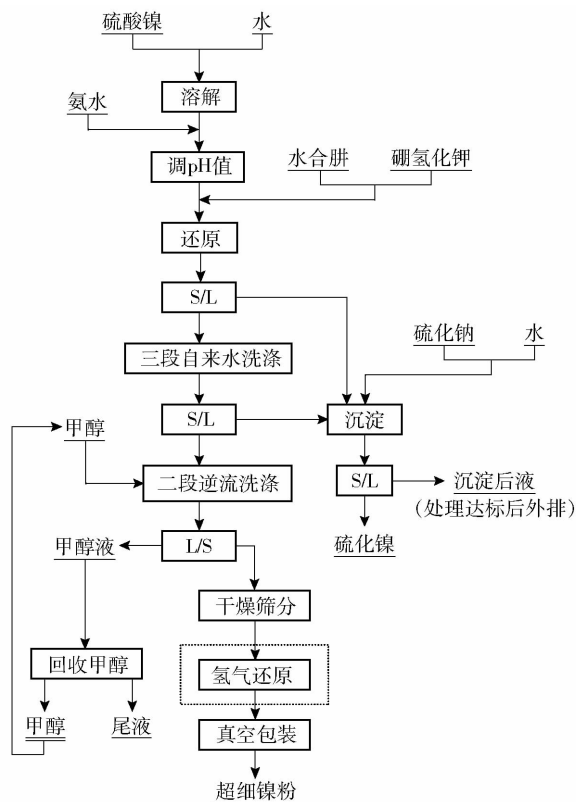


图1 超细镍粉制备工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of the preparation process of ultrafine nickel powder

1.4 分析及计算方法

采用 Battersize2600 激光粒度仪分析镍粉的微观形貌、晶体结构及粒度特性。通过 D8 Advance X 射线衍射仪分析时, 需将镍粉研磨过 200 目 (0.074 mm) 筛后均匀铺在样品槽并压平, 以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射

源(管压 40 kV、管流 40 mA),在 2θ 为 $20^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 范围以 $2^{\circ}/\text{min}$ 扫描。通过衍射图谱与标准 PDF 卡片比对鉴定物相。最后使用 JSM-IT800 扫描电子显微镜分析镍粉粒径,设置 5 ~ 20 kV 加速电压、5 ~ 15 mm 工作距离,选择 500 ~ 100 000 倍放大倍数,通过二次电子探测器观察颗粒形状、表面光滑度及团聚情况,结合图像分析粒径分布。

镍粉还原率计算公式见式(2)。

$$\eta_{\text{还}} = \frac{m}{V \cdot c} \times 100\%$$

(2)

式中: $\eta_{\text{还}}$ 为镍粉还原率,%; m 为还原反应后镍粉质量,g; V 为反应前溶液体积,L; c 为反应前溶液镍离子质量浓度;g/L。

2 试验结果与讨论

2.1 水合肼还原条件优化

2.1.1 还原温度的影响

固定试验条件 Ni^{2+} 浓度 1 mol/L、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Ni^{2+} 物质的量比 1、反应溶液 pH 值为 8、反应时间 120 min,考察还原温度对镍还原率的影响,结果如图 3 所示。图 2 表明,镍还原率随着还原温度增加先增大后减小。在 333.15 K 时,镍还原率高达 98.9%;若温度过高(>338.15 K),则反应剧烈,过程不易控制,同时镍粉性能也受影响,容易产生凝聚。考虑到反应体系采用氨做缓冲体系,取还原温度为 333.15 K 较适宜。

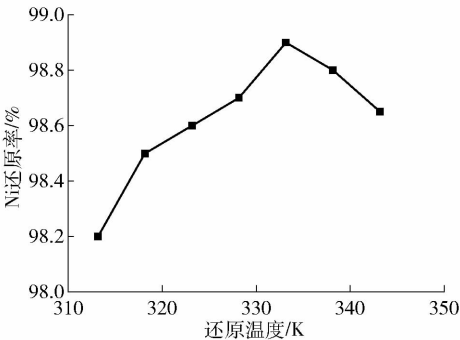


图 2 镍还原率与还原温度关系

Fig. 2 Nickel reduction rate vs. reduction temperature

2.1.2 还原时间的影响

固定试验条件 Ni^{2+} 浓度 1 mol/L、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Ni^{2+} 物质的量比 1、反应溶液 pH 为 8、反应温度 333.15 K,考察还原时间对镍还原率的影响,如图 3

所示。结果表明,在 90 ~ 210 min 内,镍还原率随着时间增加不断降低,但还原率均大于 98.5%。试验中,加入还原剂溶液马上变灰色,呈浑浊状,放出气体;90 min 时出现分层,气泡减少,上清液显无色,此时溶液中镍含量最低,但镍粉纯度不够;随时间延长,出现镍反溶,镍粉品位有所上升,150 min 后镍还原率基本维持不变。综合考虑镍还原率及镍粉品位,取反应时间为 150 min 较适宜。

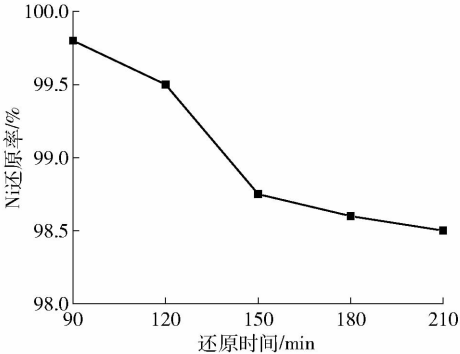


图 3 镍还原率与反应时间关系

Fig. 3 Nickel reduction rate vs. reaction time

2.1.3 溶液 pH 值的影响

固定试验条件 Ni^{2+} 浓度 1 mol/L、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Ni^{2+} 物质的量比 1、反应温度 333.15 K、反应时间 150 min,考察溶液 pH 值对镍还原率及镍粉粒度的影响,结果见图 4。图 4 表明,镍还原率随着 pH 值的增大先增加后降低,镍粉粒度变化趋势呈现先变小后变大。pH 值维持在 8.0 ~ 8.5 范围内,镍还原率稳定在较高水平,且粉末平均粒径较小。因此,溶液 pH 需要控制在 8.0 ~ 8.5 范围最合适。

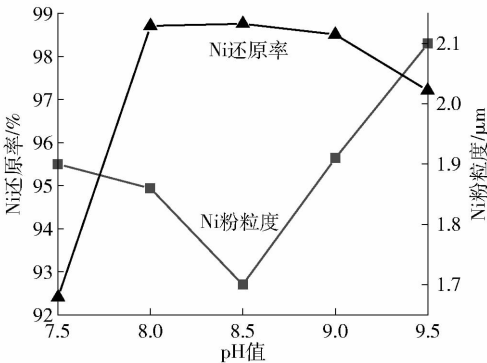


图 4 镍还原率与溶液 pH 值关系

Fig. 4 Nickel reduction rate vs. pH of solution

2.1.4 镍离子浓度的影响

固定试验条件 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Ni^{2+} 物质的量比

1、反应温度 333.15 K、反应时间 150 min、溶液 pH 值 8.0 ~ 8.5,考察溶液 Ni^{2+} 浓度对镍还原率及镍粉粒度的影响,结果见图 5。图 5 表明,随镍浓度增加镍还原率下降,粒度增大,符合一般结晶规律。因还原反应为放热反应,镍浓度过高 ($[\text{Ni}] > 3 \text{ mol/L}$),则产生的热量使体系温度急骤上升,操作不易控制,取 Ni^{2+} 浓度为 1.25 mol/L 较适宜。

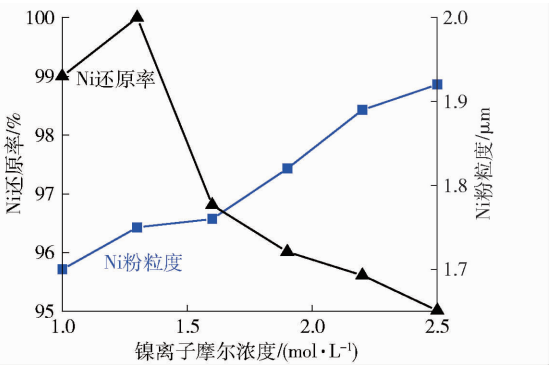


图 5 镍还原率与镍离子浓度关系

Fig.5 Nickel reduction rate vs. nickel concentration

2.1.5 还原剂用量的影响

固定试验条件反应温度 333.15 K、反应时间 150 min、溶液 pH 值 8.0 ~ 8.5、 Ni^{2+} 浓度 1.25 mol/L,考察水合肼与镍物质的量比对镍还原率及镍粉粒度的影响,结果见图 6。图 6 表明,水合肼与镍物质的量比达到一定程度,镍还原率才能稳定在 99%,同时若溶液中水合肼浓度低于 1 mol/L,则反应速度缓慢,取 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Ni} = 1.35$ (物质的量比)较适宜。

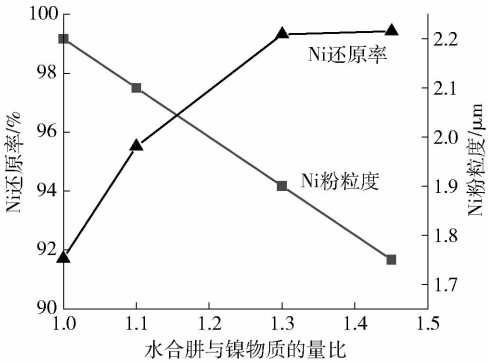


图 6 镍还原率与还原剂用量关系

Fig.6 Relationship between nickel reduction rate and reducing agent dosage

2.2 添加剂的种类和用量的影响

添加剂的引入,主要起两个作用:①添加剂一般为高分子量的有机物,加入溶液后会在超细镍粉表面形成一层膜,阻止晶体的进一步长大,达到细化颗粒粒径,同时增加超细颗粒的流动性、分散性的效果;②高分子膜充填镍粉的晶格缺陷,能增加镍粉的化学稳定性,减少镍粉在过滤、干燥过程中的氧化。

2.2.1 添加剂种类选择

添加剂的选择主要为胶类、酮类,选择明胶、3[#]絮凝剂、六偏磷酸钠和蓖麻油进行试验。在 Ni^{2+} 浓度 1.25 mol/L、水合肼与镍物质的量比 1.35、溶液 pH 值 8.0 ~ 8.5、反应温度 333.15 K、反应时间 150 min、干燥温度 353.15 K 的优化条件下,各类添加剂对镍粉性能的影响见表 1。

表 1 添加剂的影响
Table 1 Effect of additives

固定条件	试验编号	添加剂	质量浓度	镍粉性能
$[\text{Ni}^{2+}] = 1.25 \text{ mol/L};$ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Ni}^{2+} = 1.35;$ 反应体系 pH = 8; 反应温度 333.15 K 反应时间 150 min;	No. 1	明胶	0.5‰	显微镜检测:分散较好,粒径多 1 ~ 2 μm 极个别颗粒大于 2 μm
	No. 2	3 [#] 絮凝剂	1‰	颗粒均匀,粒径 1 ~ 2 μm ,略有团聚
	No. 3	六偏磷酸钠	1‰	显微镜检测:粒度多 1 μm 以下,粒度均匀,很少有团聚
	No. 4	蓖麻油	1‰	显微镜检测:团聚较严重,粒度较大

由表 1 可见, No. 3 试验结果最好,即采用 1‰六偏磷酸钠为添加剂,团聚现象很少,粒度均匀,粒径多为 1 μm 以下,所产镍粉性能优于其他试验,故选择六偏磷酸钠为添加剂。

2.2.2 添加剂用量选择

选择六偏磷酸钠为添加剂,在 Ni^{2+} 浓度 1.25 mol/L、水合肼与镍物质的量比 1.35、溶液 pH 值 8.0 ~ 8.5、反应温度 333.15 K、反应时间 150 min、

干燥温度 353. 15 K 的优化条件下,考察添加剂用量对镍粉性能的影响,结果见表 2。

表 2 添加剂用量的试验结果

Table 2 Test results of additive dosage

试验 编号	添加剂质量 浓度/%o	镍粉性能
No. 1	0. 1	镜下:多为团簇,多为 2 μm 以上假颗粒,团簇致密
No. 2	0. 2	镜下:多为团簇,少部分 2 μm 以下团簇致密
No. 3	0. 3	镜下:较多 2 μm 以下颗粒,团簇间有间隙
No. 4	0. 4	镜下:团簇较松散,颗粒粒径多小于 2 μm
No. 5	0. 5	镜下:团簇间有明显间隙,颗粒多 1 ~ 2 μm
No. 6	1. 0	镜下:大部分颗粒 0. 5 μm 以下,有部分团簇
No. 7	1. 5	镜下:较少团簇,大部分为 0. 5 μm 颗粒
No. 8	2. 0	镜下:基本为 0. 5 μm 左右颗粒,极个别大于 1 μm

由表 2 可见,选择六偏磷酸钠作为添加剂,质量浓度为 1. 5‰ 时所产镍粉较少团簇,大部分为 0. 5 μm 左右的颗粒。

2. 3 硼氢化钾作用机理

在镍粉还原沉淀过程中引入硼氢化钾,可使整个反应平稳进行,克服水合肼还原所具有的诱导期,极大改善镍粉粒度的可控制性,有效解决冒槽问题。硼氢化钾用量与镍粉粒径有一定的线性关系,在 Ni²⁺ 浓度 1. 25 mol/L、水合肼与镍物质的量比 1. 35、溶液 pH 值 8. 0 ~ 8. 5、反应温度 333. 15 K、反应时间 150 min、干燥温度 353. 15 K 的优化条件下,试验结果见表 3。表 3 表明,硼氢化钾用量为 8. 37 × 10⁻³ g/L 较适宜。

表 4 硫化物沉淀后液残镍试验结果

Table 4 Test results of nickel residue in liquid after sulfide precipitation

试验编号	条件	沉淀前液 Ni 含量/(g·L ⁻¹)	沉淀后液 Ni 含量/(g·L ⁻¹))	沉淀率/%
No. 1	S ²⁻ /Ni = 1	pH = 8. 3, 0. 75	pH = 8. 5, 0. 092	88. 90
No. 2	S ²⁻ /Ni = 1. 4	pH = 8. 3, 0. 75	pH = 8. 5, 0. 02	97. 40
No. 3	S ²⁻ /Ni = 1. 6	pH = 8. 3, 0. 75	pH = 8. 5, 0. 000 38	99. 95
No. 4	S ²⁻ /Ni > 1. 6	pH = 8. 3, 0. 75	pH = 8. 5, 0. 000 21	99. 97
No. 5	S ²⁻ /Ni = 1. 4	pH = 6. 5, 0. 77	pH = 8. 5, 0. 008	98. 90
No. 6	S ²⁻ /Ni = 1. 6	pH = 6. 5, 0. 77	pH = 8. 5, 0. 000 37	99. 95

表 4 结果表明,S²⁻/Ni(物质的量比) = 1. 6 时进行硫化沉淀,可使沉淀后溶液镍含量低于国家允

表 3 硼氢化钾用量与镍粉粒径关系

Table 3 Relationship between potassium borohydride dosage and nickel powder particle size

试验 编号	硼氢化钾 用量/g·L ⁻¹	反应 时间/min	镍粉性能
No. 1	2. 511 × 10 ⁻³	240	镜下:粒径 > 2 μm; 松装比重:1. 07 g/cm ³
No. 2	3. 348 × 10 ⁻³	190	镜下:粒径 2 μm; 松装比重:1. 05 g/cm ³
No. 3	4. 185 × 10 ⁻³	180	镜下:1. 2 ~ 1. 5 μm; 松装比重:0. 74 g/cm ³
No. 4	8. 37 × 10 ⁻³	150	镜下:粒径 1 μm 以下; 松装比重:0. 594 g/cm ³
No. 5	1. 255 5 × 10 ⁻²	120	镜下:0. 66 μm; 松装比重:0. 626 g/cm ³
No. 6	1. 674 × 10 ⁻²	100	镜下:0. 66 μm; 松装比重:0. 51 g/cm ³
No. 7	2. 511 × 10 ⁻²	100	镜下:0. 57 μm; 松装比重:0. 507 g/cm ³

其作用机理为,硼氢化物作为强还原剂,可迅速与镍氨溶液反应生成金属镍晶粒,进而成为水合肼还原镍的晶种,消除了单纯水合肼还原的自催化过程。另外,可以通过控制硼氢化物的加入量,有效控制晶种数量,从而在一定范围内根据市场需求调整超细镍粉的粒径,同时控制镍粉粒径的均匀性。

2. 4 还原后液处理

还原后液含 Ni 0. 2 ~ 0. 8 g/L,需经净化回收镍后再排放。通常采用硫化物沉淀法,试验结果见表 4。

许排放标准(GB8978—88)(pH 6 ~ 9,Ni 1 mg/L)。

2.5 氢气还原试验

超细镍粉含氧属于表面氧化或表面气体吸附,氢还原过程能将其氧含量降低,且能控制粉末颗粒的长大幅度。镍粉氢还原的影响因素主要有还原时间、还原温度等,采用低温逆氧还原方法进行还原试验。

2.5.1 还原温度的影响

未经氢还原的镍粉氧含量为 1.94%, 粒径 $0.48\ \mu\text{m}$, 比表面积 $3.66\ \text{m}^2/\text{g}$, 纯度 98.10%。固定氢还原时间 90 min, 考察还原温度对镍粉氢还原效果的影响, 结果见图 7。由图 7 可以看出, 随着还原温度升高, 镍粉含氧量逐步降低, 但镍粉的粒度增大, 比表面积呈下降趋势。综合分析, 还原温度定为 673.15 K 较适宜。

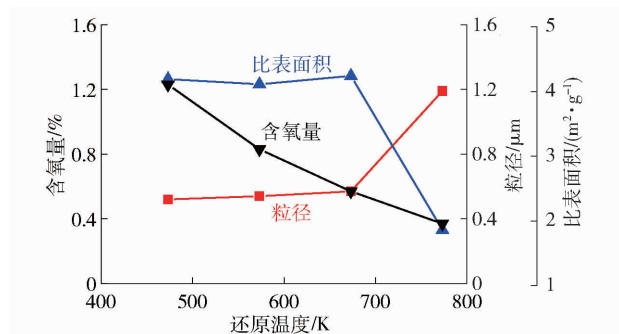


图 7 还原温度对镍粉性质影响

Fig. 7 Effect of reduction temperature on the properties of nickel powder

2.5.2 还原时间的影响

固定还原温度 673.15 K, 考察氢气还原时间对镍粉性能的影响, 结果见图 8。图 8 表明, 随着还原时间增长, 镍粉含氧量及粒径均呈下降趋势, 但时间到达一定程度后, 镍粉性能基本不变。在 120 min 时, 镍粉含氧量为 0.56%, 粒径为

$0.51\ \mu\text{m}$, 达到了工业镍粉产品要求, 故选 120 min 比较适合。

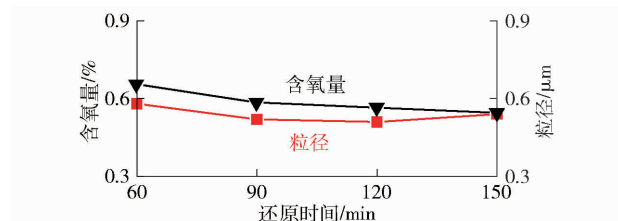


图 8 还原时间对镍粉性质影响

Fig. 8 Effect of reduction time on the properties of nickel powder

2.6 超细镍粉检测

2.6.1 松装密度检测

对上文优化实验条件下所制备的镍粉样品进行松装密度检测, 结果见表 5。

表 5 松装密度检测结果

Table 5 Loose density test results

样品编号	检测结果/g	检测计算结果/(g·cm ⁻³)
1 [#]	13.871 5	0.554 86
2 [#]	14.326 1	0.573 04
3 [#]	13.837 6	0.553 50
4 [#]	16.345 7	0.653 83
5 [#]	16.195 1	0.647 80
6 [#]	16.345 9	0.653 84

本工艺所得超细镍粉具有较理想的松装密度, 指标达到了国外同类产品水平。

2.6.2 镍粉粒径、比表面积及形貌的测定

采用 SEM 表征氢还原后 Ni 粉材料, 探究其形貌及其微观结构, 结果见图 9。结果表明, 本工艺所产镍粉粒径分布范围窄, 呈立体球形, 晶粒尺寸分布均匀分布, 结构紧凑, 粒径约为 $0.5 \sim 1.0\ \mu\text{m}$, 优于

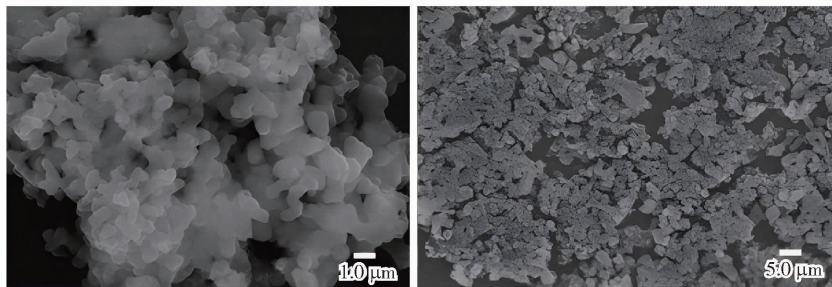


图 9 超细镍粉 SEM 图

Fig. 9 SEM image of ultrafine nickel powder

国内同类产品。

2.6.3 XRD 测定

用 XRD 表征分析所制备超细镍粉样品的晶体结构,结果见图 10。图 10 表明,试验所制备镍粉材料的出峰位置与标准卡(01-070-0989)保持一致,在 44.86° 、 52.32° 和 77.68° 处出现纯 Ni 粉的一系列特征峰,XRD 表征没有检测到其他单相。分析结果证明试验成功合成了超细镍粉。

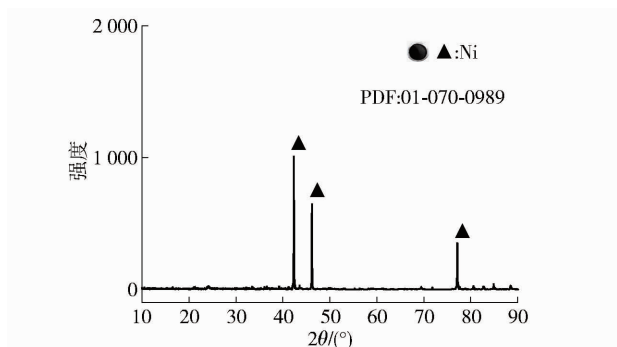


图 10 超细镍粉 XRD 图

Fig.10 XRD plot of ultrafine nickel powder

3 结论

针对目前超细镍粉制备存在的粒度分布控制和防氧化问题,本文以硫酸镍为原料,提出采用水合肼-硼氢化钾-氢还原体系制备超细镍粉的方法,并采用 SEM、XRD 等表征方法对优化条件下制备的镍粉进行性能分析,得到以下主要结论。

1) 水合肼还原工艺优化条件为还原温度 333.15 K、还原时间 150 min、溶液 pH8.0 ~ 8.5、镍离子摩尔浓度 1.25 mol/L、水合肼与镍离子物质量比 1.35、六偏磷酸钠质量浓度 1.5‰,在此条件下,镍还原率可稳定在 99% 左右;相较于其他添加剂,适当添加六偏磷酸钠可以减少镍粉团簇现象。

2) 镍粉还原沉淀过程中,引入适量的硼氢化钾,可使整个反应平稳进行,克服水合肼还原所具有的诱导期,极大改善镍粉粒度的可控制性。在试验条件下,加入 8.37×10^{-3} g/L 硼氢化钾可以使镍粉粒径达到 1 μm 以下,松装比重达到 0.594 g/cm³。

3) 采用氢气还原镍粉,可以降低产物氧含量,控制粉末颗粒的长大幅度;在还原温度 673.15 K、还原时间 120 min 的条件下,镍粉含氧量为 0.56%,粒径为 0.51 μm。

4) 对所制备镍粉氢还原处理后,进行松装密度

检测、SEM 分析、XRD 检测,结果为镍纯度高于 99.5%、粒度 0.5 ~ 1 μm、比表面积 3.6 ~ 4.24 m²/g、松装比重 0.5 ~ 0.6 g/cm³,该指标由于国内同类产品,达到了国外同类产品水平。

5) 本试验在镍粉制备过程中引入硼氢化钾控制粒径范围,采用氢还原进行防氧化处理,具有创新性,且工艺流程短、劳动环境好、无污染,具有推广价值。

[参考文献]

- [1] 宋书清,谢上川,陈钢强. 超细镍粉的制备及应用[J]. 真空电子技术,2015(4):21-22,46.
SONG Shuqing, XIE Shangchuan, CHEN Gangqiang. Preparation and application of ultrafine nickel powder[J]. Vacuum Electronic Technology, 2015(4): 21-22, 46.
- [2] 李蕾. 超声与分散剂在液相还原法制备超细镍粉的分散作用研究[D]. 昆明理工大学,2014.
LI Lei. Study on the dispersion effect of ultrafine nickel powder prepared by ultrasound and dispersant in liquid phase reduction method[D]. Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [3] WANG Zhuo, CHEN Jie, LIU Rutie, et al. Preparation of an ultrafine nickel powder by solid-phase reduction with a NaCl separator agent, Advanced Powder Technology, 2020, 31(8): 3433-3439.
- [4] CHEN Ruiying, ZHOU Kanggen. Preparation of ultrafine nickel powder by wet chemical process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(5): 1223-1227.
- [5] 连景宝,雷明霞,高云侠,等. 化学沉淀-还原法合成超细镍粉的研究[J]. 粉末冶金工业, 2013, 23(6): 24-28.
LIAN Jingbao, LEI Mingxia, GAO Yunxia, et al. Study on the synthesis of ultrafine nickel powder by chemical precipitation-reduction method [J]. Powder Metallurgy Industry, 2013, 23(6): 24-28.
- [6] 司佳佳,苏晓磊. 超细球形镍粉的制备[J]. 粉末冶金技术, 2021, 39(2): 177-183.
SI Jiajia, SU Xiaolei. Preparation of ultrafine spherical nickel powder[J]. Powder Metallurgy Technology, 2021, 39(2): 177-183.
- [7] 李博捷,赵家春,董海刚,等. 催化剂种类对液相氢还原法制备超细镍粉的影响[J]. 无机盐工业, 2013, 45(11): 55-57.
LI Bojie, ZHAO Jiachun, DONG Haigang, et al. Effect of catalyst type on the preparation of ultrafine nickel powder by liquid phase hydrogen reduction method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(11): 55-57.
- [8] 李彩翠,张大伟,陈静娟,等. 电化学研磨法制备超细镍粉[J]. 功能材料,2012,43(3):282-286.
LI Caicui, ZHANG Dawei, CHEN Jingjuan, et al. Preparation of ultrafine nickel powder by electrochemical grinding [J].

Functional Materials, 2012, 43(3): 282–286.

- [9] 湛菁, 岳建峰, 张传福. 超细镍粉的制备及还原生长机理研究 [J]. 材料工程, 2011(7): 10–14, 65.

ZHAN Jing, YUE Jianfeng, ZHANG Chuanfu. Preparation and reductive growth mechanism of ultrafine nickel powder [J]. Materials Engineering, 2011(7): 10–14, 65.

Preparation of ultrafine nickel powder based on hydrazine hydrate-potassium borohydride-hydrogen reduction process

LU Wen, SHI Shanlin, SHU Fangxia, ZHAO Xuanbo, ZHANG Jiahe

(Shenyang Research Institute of Nonferrous Metals Co., Ltd., Shenyang 110141, China)

Abstract: Aiming at the problems of particle size distribution control and anti-oxidation in the preparation of ultrafine nickel powder, this paper proposes a method for preparing ultrafine nickel powder by hydrazine hydrate-potassium borohydride reduction-hydrogen reduction system using nickel sulfate as raw material. The performance of nickel powder prepared under optimized conditions was analyzed by SEM, XRD and other characterization methods, and the following main conclusions were obtained. The optimized process conditions of hydrazine hydrate are as follows: reduction temperature 333.15 K, reduction time 150 min, solution pH 8.0 ~ 8.5, nickel ion molar concentration 1.25 mol/L, mass ratio of hydrazine hydrate to nickel ion 1.35, mass concentration of sodium hexametaphosphate 1.5‰. Under these conditions, the nickel reduction rate can be stabilized at about 99%. The introduction of proper amount of potassium borohydride in the reduction and precipitation process of nickel powder can overcome the induction period of hydrazine hydrate reduction and improve the controllability of nickel powder particle size. Under the experimental conditions, the addition of 8.37×10^{-3} g/L potassium borohydride can make the particle size of nickel powder less than 1 μm . The reduction of nickel powder by hydrogen can reduce the oxygen content of the product and control the length of the powder particles. Under the condition of reduction temperature of 673.15 K and reduction time of 120 min, the oxygen content of nickel powder is 0.56%, and the particle size is 0.51 μm . The nickel powder prepared under the optimized process conditions has a purity of higher than 99.5%, a particle size of 0.5 ~ 1 μm , a specific surface area of 3.6 ~ 4.24 m^2/g , and a loose specific gravity of 0.5 ~ 0.6 g/cm^3 . This index has reached the level of similar foreign products due to similar domestic products. The innovation of this research lies in the introduction of potassium borohydride to control the particle size range during the preparation of nickel powder and the use of hydrogen reduction for anti-oxidation treatment. This method has short process flow, good working environment, no pollution, and has promotion value.

Key words: ultrafine nickel powder; hydrazine hydrate; reduction preparation; anti-oxidation technology; particle size control; specific surface area; loose specific gravity