

镍系导电粉体制备工艺研究进展

吴志文^{1,2}, 高文桂^{1a}, 杨海涛^{2,3}, 胡超权^{2,3}, 武丽荣^{2,4}, 黄凌云¹, 李磊¹

(1. 昆明理工大学 a. 冶金与能源工程学院; b. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;
2. 中国科学院 过程工程研究所; 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190; 3. 中国科学院大学 化学工程学院, 北京 100049;
4. 中科院过程工程研究所南京绿色制造产业创新研究院, 江苏 南京 211135)

摘要: 综述液相加压氢还原法、化学镀法、电沉积法等镍粉制备原理和制备工艺; 从镍涂层制备原理、镍包铜粉制备工艺、镍包石墨制备工艺等方面总结镍包覆粉体的研究进展; 概括银包镍粉制备原理、制备工艺等。认为镍系导电粉体具有良好的抗氧化性和导电性, 在电磁屏蔽方面的应用越来越广泛; 核壳结构的镍系导电粉体在性能、成本等方面优势突出; 行业对粒径均匀性、表面光滑度、纯度等复合粉体指标提出更高的要求。指出制备镍系导电粉体的化学镀工艺采用常温常压操作, 但制备粉体的镀层含有磷、硼等杂质, 镀层纯度较低, 废水量大; 加压氢还原工艺镀层纯度高, 废水量小; 电沉积工艺以电能为还原剂, 废水量小, 镀层纯度高。

关键词: 镍粉; 镍包铜; 镍包石墨; 银包镍; 电磁屏蔽; 核壳结构; 加压氢还原; 化学镀; 电沉积

中图分类号: TF125

文献标志码: A

Preparation process of nickel based conductive powders: a review

WU Zhiwen^{1,2}, GAO Wengui^{1a}, YANG Haitao^{2,3}, HU Chaoquan^{2,3}, WU Lirong^{2,4}, HUANG Lingyun¹, LI Lei¹

(1a. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering; 1b. State Key Laboratory of Clean Utilization in Complex Non-ferrous Metal Resources, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems; Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Nanjing IPE Institute of Green Manufacturing Industry, Nanjing 211135, China)

Abstract: Preparation principle and process of nickel powders by using liquid phase pressurized hydrogen reduction method, electroless plating method, and electrodeposition method were reviewed. Research progress of nickel coated powders as summarized from preparation principle of nickel coating, as well as preparation process of nickel coated copper and nickel coated graphite. Preparation principle and process of silver-coated nickel powders were summarized. It is considered that nickel anductine powders have good oxidation resistance and electrical conductivity whcih are widely used in electromagnetic shielding. Core-shell structure composite powders have prominent advantages in performance, cost and other aspects. Higher requirements for particle size uniformity, surface smoothness, purity and other powder indexes are put forward. It is put forword that electroless plating process is used to prepare nickel conductive powder at room temperature and pressure, but the coating contains phosphorus, boron and other impurities. The purity of the coating is low, and the amount of wastewater is large. Pressurized hydrogen reduction process has high purity of coating and small amount of wastewater. Electrodeposition process uses electric energy as reducing agent, the amount of waste water is small, and the purity of coating is high.

Keywords: nickel powder; nickel coated copper powder; nickelcoated graphite powder; silver coated nickel powder; electromagnetic shielding; core-shell structure; pressurized hydrogen reduction; electroless plating; electrodeposition

收稿日期: 2021-07-10, 修回日期: 2021-10-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 22078328; 51964024; 51504231; 云南省中青年学术和技术带头人培养项目, 编号: KKS201952020; 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室开放基金项目, 编号: CNMRCUKF1704; 中科院过程工程研究所南京绿色制造产业创新研究院资助项目, 编号: E0010705。

第一作者简介: 吴志文(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为流化床电极制备复合粉体。E-mail: 2425707381@qq.com。

通信作者简介: 高文桂(1973—), 女, 副教授, 硕士, 研究方向为冶金工程。E-mail: 792252403@qq.com;

杨海涛(1988—), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为流态化基础理论与工程应用。E-mail: yhtao@pe.ac.cn。

随着数字化时代飞速发展,以及5G物联网技术兴起,各类通信智能终端的需求量成指数上升。与此同时,电磁波干扰、信息泄漏等各类电磁波危害也日益严重。解决与应对此类问题的主要方法是对设备和周围环境进行电磁屏蔽处理^[1]。具有电磁屏蔽功能的材料对减小电磁波所产生的辐射有十分明显的效果,这是一个非常重要的研究领域。其中导电胶作为一种导电涂料,可以涂覆在材料表面,从而形成一层电磁屏蔽层,这是一种兼备高效和易操作的方法,可以达到减小电磁辐射的效果^[2]。

导电填料是导电胶的重要组成部分,目前市场上常见的、应用最为广泛的导电填料是银、铜系的^[3],但这2种导电填料的应用都存在局限性。例如银系导电填料成本较高,导致价格比较昂贵,而且存在电迁移的现象,不适合大规模应用;铜系导电填料则因铜金属易发生氧化而制得导电胶可靠性较差^[4]。

镍系导电粉体具有良好的导电性、抗氧化性以及相对低廉的价格,在电子导电—电磁屏蔽等领域具有广泛应用。常见的包括镍粉^[5]、镍包铜粉^[6-7]、镍包石墨^[8-9]、银包镍粉^[10]等。

1 镍粉

1.1 制备原理

科研人员围绕镍粉的制备方法,开展了长期的探究。常用的制备镍粉的方法有加压氢还原法、化学镀法、电沉积法等。

1) 加压氢还原法。加压氢还原法中氢气因清洁、无毒和容易获取等优点而成为目前工艺生产中广泛使用的气体还原剂^[11-13]。利用加压氢气还原法制备镍粉时,以氢气作为还原剂,并在适宜的温度范围内和压力条件下,将镍从其盐溶液中还原出来。此反应过程的电极化学式为



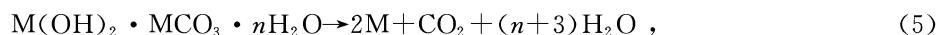
电极还原电位分别表示为

$$E_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln[\text{M}^{n+}], \quad (3)$$

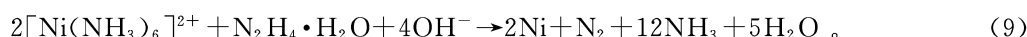
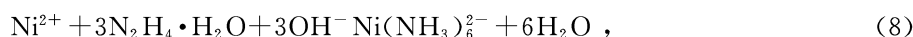
$$E_{\text{H}^{+}/\frac{1}{2}\text{H}_2} = -0.0591 \text{ pH} - 0.0296 \ln[\text{H}_2], \quad (4)$$

式中: E 为电势, V; $E^{\ominus}$ 为标准电势, V; M^{n+} 、 M 为金属氧化态、还原态; R 为气体常数, 8.314 41 J/(K·mol); T 为热力学温度, K; n 为电极反应中电子转移数; F 为法拉第常数, 96 485 C/mol。

利用加压氢还原工艺制备纳米(超细)金属粉体时,将一些难溶的金属氢氧化物、氧化物、碱式碳酸盐、草酸盐等加入溶液制成浆料,在反应釜内直接用氢气还原成金属粉体。此反应过程可用下列方程式表示:



2) 化学镀法。化学镀法中常用的还原剂是水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),碱性条件下水合肼具有很强的还原性,产生 N_2 ,而且不会引入其他杂质^[14]。该方法对环境污染小,能抑制溶液中镍的氧化。利用 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在碱性还原条件下制备超细镍粉的反应如下:



同时, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 会发生分解反应,即



由式(7)或式(9)可知,还原剂与镍粉的摩尔比为 0.5,即 N_2H_4 与 Ni^{2+} 的摩尔比为 0.5,但是在实际反应中,这个值远大于 0.5。

3)电沉积法。在电沉积过程中,主要发生电极反应、对流扩散和离子的电迁移^[15-16]。

阴极过程一般包括同时进行的电化学过程和电结晶过程,也就是金属离子在电流作用下还原成为金属的过程^[17]。为了促进金属粉体的形核,一般采用较大的电流密度或辅助超声的方法。在电流通过时,能发生较大的阴极极化。下面以低氯化物、硫酸镍为例进行分析,即

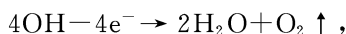


当硫酸镍、氯化钠、硼酸溶于水后,在极性很强的水分子作用下发生电离,溶液中存在 Ni^{2+} 、 Na^+ 、 H^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 OH^- 、 H_2BO_3^- 等离子。

阳极过程也是由许多步骤组成的。在镀镍时,阳极有正常溶解和钝化 2 种现象,镍阳极通电后,镍的平衡电极电位(极化值)向正的方向移动,镍的溶解速度也愈大,其反应式为



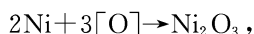
镍具有强烈的钝化性能,如果加在阳极下的电流密度至出现一定的阳极极化值,镍的溶解不但不增大,反而急剧变小。这说明镍表面由活化态变成了钝态。钝化之后,其溶解电位升高,不溶解的趋势增大,这时 OH^- 等阴离子在阳极上放电,即



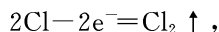
水也会被电解,即



生成的氧进一步氧化镍,生成黄褐色的氧化镍,即



甚至也会有氯离子被氧化,即



此时镍的溶解完全停止。

1.2 制备工艺

镍粉具有良好的导电性、磁性和抗氧化性,主要用于导电填料、电磁屏蔽和粉末冶金等领域。

徐菊等^[18]采用加压氢还原工艺在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 浆料体系中制备镍粉,重点研究了酸性和碱性条件下不同阶段的样品性质。实验是在容积为 1 L 的不锈钢高压釜内进行的,使用粒径较大的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (化学纯)和去离子水配置 600 mL 浆液,浆液中 Ni 质量浓度为 20~50 g/L,催化剂 Pb^{2+} 质量浓度为 1.0 g/L;将反应釜升温至 180 °C 后,充入氢气使釜内压力达到 4 MPa,后期不需要补入氢气,搅拌速率为 900 r/min,以压力的变化判断反应是否开始以及计算氢气用量,用分析纯 H_2SO_4 、 NaOH 调节 pH,并使反应结束时的 $\text{pH} < 3$ 或 $\text{pH} > 12$,分别在碱性(碱加入量为所需质量的 120%)和酸性(碱加入量为所需质量的 80%)条件下均经水热氢还原制得纳米金属镍粉;酸性条件下镍粉的粒径为 0.2 μm ,碱性条件下镍粉的粒径小于 50 nm。

谭泽钧^[19]采用加压氢还原工艺直接从硫酸镍溶液中制得金属镍粉,得出适合工业化生产的工艺方法及其条件参数。结果发现,升高温度和氢分压有利于加快反应速率, Fe^{2+} 是合适的成核剂,蒽醌不但可以加快反应速率,还可以控制镍粉形状以及粉体的物理性能。实验采用的原液由分析纯级的硫酸镍、硫酸铵、氨水配制成, Ni^{2+} 质量浓度为45~60 g/L, NH_3 和Ni摩尔比为2~2.2, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与Ni的摩尔比为1~1.2。催化剂包括: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,质量浓度为0.2~0.5 g/L(以铁计), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,质量浓度为0.01~0.08 g/L,蒽醌,质量浓度为0.01~0.09 g/L。加压氢还原条件如下:温度为165~185 $^{\circ}\text{C}$,氢分压为2.5 MPa,搅拌速率为650~750 r/min。加压氢还原工艺镍粉制备流程如图1所示。

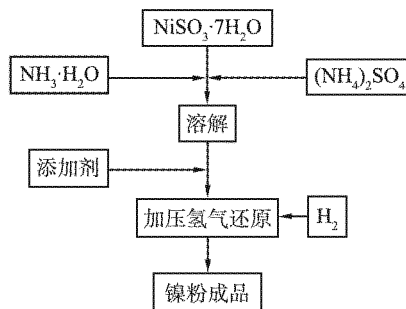


图1 加压氢还原工艺制备镍粉流程

Fig. 1 Process of nickel powders prepared by using pressurized hydrogen reduction process

Mackiw等^[20]采用加压氢还原工艺从含氨的硫酸镍浸出液中制得金属镍粉。试验中向不锈钢材质、容积为3.78 L的搅拌式高压釜中加入原液并用氢气吹扫高压釜,再加热溶液。重点研究了镍铵比、硫酸亚铁催化、温度、氢分压、及镍粉自催化等因素的影响。结果表明,只有当 NH_3 和Ni物质的量比为1.5~2.5时,镍的才能被还原;当硫酸亚铁的质量浓度小于4.5 g/L时,反应速率与其质量浓度成正比,温度应控制在150~176 $^{\circ}\text{C}$,并且反应速率与氢分压几乎成正比,反应由 Fe^{2+} 催化,形成金属镍核,进一步催化反应,导致反应加快(自催化),而且还原反应速率与镍粒子的表面积成正比,但与镍的质量浓度无关。试验研究大部分采用半衰期,即还原溶液中质量分数为50%的镍所需的条件,并未对制备工艺参数进行优化。

Ntuli等^[21]采用数学模型模拟研究加压氢还原工艺制备镍粉,建立了镍粉的形成机理以及杂质对镍粉形成的影响;重点研究了铁(硫酸亚铁)和形态改进剂(聚丙烯酸衍生物)的影响。结果发现,形态改进剂可以起到抑制生长的作用,减少生长点的数量,使球晶更加开放。铁可以通过诱导表面形核来增加生长点的数量,从而使球晶更加致密。通过进行2次实验室规模(0.5 L高压釜)和1次中试规模(75 L高压釜)实验,得出最优条件如下: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 Ni^{2+} 摩尔比为1.8~4.5,温度为180~210 $^{\circ}\text{C}$,氢分压为2.8 MPa,添加剂体积分数为0.3%~0.35%,硫酸亚铁质量浓度为0.002 g/L,镍粉质量为15~20 g;pH调节至2.5,以防止亚铁离子的氧化。

孙海身等^[22]采用液相还原法制得具有高比表面积的复合导电镍粉,成功的关键是在镍粉表面包覆一层形貌为链球状的镍粒子镀层。实验选用不同的还原剂体系进行制备,镀液主要由 NiSO_4 溶液、乙二醇溶液、NaOH溶液(调节pH)、 NaBH_4 溶液、氨水(防止 NaBH_4 水解)以及 N_2H_4 溶液组成。当NaOH溶液与 N_2H_4 混合时会形成糊状混合物。实验条件为室温以及超声搅拌,实验最终成功地在镍粒子表面镀覆了一层海绵镀层。经过检测,制得的海绵状镍-镍复合导电镍粉比普通镍粉具有更好的导电性,且电阻最小值为45.9 m Ω 。

李忠平等^[23]以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为主盐,水合肼作为还原剂,在水、乙二醇和1,2-丙二醇3种溶液中制备纳米镍粉,然后把镍粉压制成片状电极。结果发现,纳米镍粉在这3种溶液中的电化学性能差别较大,其中在乙二醇溶液中制得镍粉电极效果最好,不仅化学活性更高而且氧化还原电流密度也更优越,在乙二醇溶液中制得粉体颗粒的粒度分布相对较均匀,主要分布在30~100 nm。

湛菁等^[24]通过液相还原法以联氨作为还原剂制得超细镍粉,含杂质量较小。实验以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为主盐,配制联氨水溶液,其中联氨的质量分数为20%,同时加入表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP);利用配置的NaOH稀溶液调节pH,采用超声波喷雾器将配置好的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液喷入联氨溶液中。再通过单一变量实验得出最优的试验参数如下: Ni^{2+} 浓度为0.2~0.3 mol/L,pH为10~13,反应最佳温度为90 $^{\circ}\text{C}$,PVP与硫酸镍的摩尔比为4,平均粒径为300~400 nm。

吴剑等^[25]和孙磊等^[26]以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为主盐配置电解液,再采用超声电解沉积法和三电极系统制得纳米级别的超细镍粉。结果表明,随着阴极过电位的增大,制得金属粉体的粒径变小。在用电解沉积法制备超细金属粉时,采用合理范围内较大的沉积电流密度可以较好地提高成核率;采用超声波可以有效抑制晶核再长大,从而获得粒径较小的镍粉。

刘红等^[27]以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为主盐,通过固相法将其与 NaOH 按物质的量比 $n(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 2$ 研磨,制得的草绿色粉体洗涤后烘干,然后在马弗炉中焙烧,得到前驱体黑色纳米 NiO ;再利用氢气还原法还原 NiO 粉体,最终得到球形且粒度分布均匀的纳米镍粉,平均粒径为 $25 \sim 35 \text{ nm}$ ^[28]。通过对比实验发现,在此工艺环境下催化剂硝基苯的催化活性远高于 Raner Ni(活性镍粉)的。

2 镍包覆粉体

2.1 镍涂层制备原理

制备镍包覆粉体的工艺方法与镍粉的类似,单质镍粉的制备以镍颗粒作为结晶晶核,镍包覆型粉体的制备以其他颗粒作为晶核。以化学镀法为例,工艺原理^[29]如下:

在 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的水溶液中,常温下 Ni 、 Cu 的标准电极电位为

$$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}, E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\ominus} = -0.257 \text{ V}, \quad (16)$$

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}, E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} = 0.34 \text{ V}。 \quad (17)$$

在碱性介质中, Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 易于形成氢氧化物,电极电位分别为

$$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Ni} + 2\text{OH}^-, E_{\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}}^{\ominus} = -0.69 \text{ V}, \quad (18)$$

$$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{OH}^-, E_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}}^{\ominus} = -0.224 \text{ V}。 \quad (19)$$

从式(16)—(19)可以看出, Cu 的还原电位都偏正,说明当有还原剂存在时, Cu 能优先于 Ni 从溶液中析出,在形成 Cu 颗粒后,析出的 Ni 会包覆在表层,从而形成包覆均匀的镍包铜粉。

2.2 镍包铜粉制备工艺

片状镍粉具有很好的电磁屏蔽性能,但相对于铜粉,纯镍粉在导电性、性价比等较差^[30],但是,如果在铜粉表面包覆一层镍,可以制备出镍包铜粉,不仅价格较低而且导电性能更好^[31]。

王玉棉等^[32]利用化学镀工艺制得镍包铜粉,并通过单一变量法得出该工艺的优化条件。采用最优条件所制备的镍包铜粉中镍的质量分数为 85.1%,包覆层厚度为 $0.29 \mu\text{m}$ 。实验先对铜粉进行 3 个步骤的预处理,利用质量分数为 37% 的盐酸进行酸化,再用质量浓度为 5 g/L 的氯化亚锡的盐酸溶液浸泡 10 min,最后用质量浓度为 5 g/L 的联氨溶液溶液浸泡 10 min;镀液中硫酸镍质量浓度为 30 g/L、铜粉质量浓度为 10 g/L,超声功率为 50 W。最佳条件参数如下:联氨质量浓度为 60 g/L,柠檬酸钠质量浓度为 50 g/L,硫脲质量浓度为 10~20 mg/L,温度为 80~90 °C, pH=10。其化学镀工艺制备流程如图 2 所示。

程海娟等^[30]采用化学镀工艺制得具有较好的电磁屏蔽性能、同时兼备高性价比的镍包铜粉。实验选用不同粒度的片状铜粉,首先对铜粉进行预处理,镀液由质量浓度为 27 g/L 的硫酸镍、质量浓度为 30 g/L 的次磷酸钠、体积分数为 0.02 的乳酸、质量浓度为 10 g/L 的醋酸钠组成, pH 控制在 8~10,温度控制在 80~90 °C。试验发现,粒径较大的铜粉更容易包覆。对不同镍含量的镍包铜粉的检测结果表明镍的质量分数为 30% 的镍包铜粉具有磷含量低,松装密度及导电性能较好等优点,是理想的电磁屏蔽材料。

冯福山等^[29]采用化学镀法在不同粒度的铜粉上镀覆镍层,制得超细镍包覆铜粉。结果发现,基体铜粉的粒度对镍涂层的包覆效果以及粉体的分散性有重要影响,如果铜粉粒度太小会形成絮状结构。实验采用预先制得的铜粉进行化学沉积镀镍,随着铜粉粒径的增大,镍的沉积率降低,包覆效果也随之

劣化。施镀时应保持温度为 60 ℃,镀液的 pH 为 12;其中还原剂水合肼与 Cu 的物质的量比应为 1:1,温度为 60 ℃,最佳包覆时间为 0.5 h。

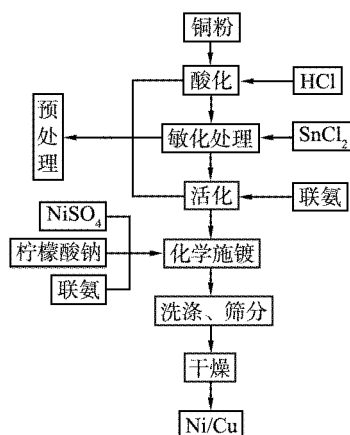


图2 化学镀工艺制备镍包铜粉流程

Fig. 2 Process of nickel-clad copper composite powders prepared by using electroless plating process

陈学定等^[33]采用化学镀工艺制得镍包铜粉。实验分别选用 2 种不同的还原剂,经过对比发现,一般常利用氯化钯进行活化处理,但氯化钯价格昂贵;实验中在以次亚磷酸钠作还原剂时,用盐酸活化、酸化后的铜粉可直接在表面进行化学镀,而且镀覆效果较好,因此可以免去氯化钯的使用;而用联胺作还原剂,则可以直接在铜粉表面实现镀覆。通过实验结果发现,用联胺作还原剂,制得的复合粉体包覆层较纯净,没有杂质。

陈学定等^[34]、刘国端等^[35]利用化学镀法制得镍包铜粉。实验先称取质量为 30 g 的络合剂进行溶解,再称取质量为 30 g 的硫酸镍进行溶解,随后将 2 种溶液均匀混合,再缓慢滴加质量分数为 28% 的氨水,将溶液 pH 调节为 7~8;用少量蒸馏水稀释联胺后,在剧烈搅拌下缓慢加入到上述溶液中(使稀释液在配制完成的镀液中的体积分数为 40%),用 NaOH 溶液调节 pH 到 13,配制成镀液;把经过预处理的质量为 15 g 的铜粉加入到体积为 1 L 的镀液中,搅拌 8~10 min,形成悬浮液,水浴加热镀液使温度达到 82 ℃,保温 50 min,最终制得镍包铜粉。

Sakaue 等^[36]通过镀镍铜粉非金属还原剂将催化剂元素强力固定在铜颗粒表面而制得一种具有优越抗氧化性的镍包铜粉,其中,非金属还原剂为肼,催化剂为钯。首先,将铜粉注入 30~70 ℃ 的蒸馏水中,得到质量浓度为 50~500 g/L 搅拌均匀的混合物,制得铜粉浆料。其次,铜粉浆料中加入催化剂,每摩尔 Cu 中加入 $10 \sim 5 \times 10^5$ mol 的钯,搅拌 5~60 min。然后,每摩尔铜中加入物质的量为 0.05~0.3 mol 的肼,通过还原反应将催化剂钯沉积固定在铜颗粒表面。除肼外,福尔马林也可用作还原剂。上述浆液经倾析冲洗后,与所需的镀镍溶液混合,制得镍包铜粉,在镍包铜粉质量分数为 100% 的基础上,镀镍质量分数为 0.1%~10%。最后,将镍包铜粉在无氧化环境下热处理,以提高镍的结晶度。

2.3 镍包石墨制备工艺

在电磁屏蔽和吸波材料方面,镍包石墨粉是一种重要的导电填料。镍粉具有良好的导磁综合性能,但存在密度大、成本高的问题;采用镍包石墨粉代替镍粉作为导电填料不仅导电导磁性能优良,而且密度小,还可显著降低材料成本,因此以镍包石墨粉作为电磁屏蔽、吸波材料等具有广阔应用前景。

冀国娟等^[37]采用热处理工艺和表面活性剂对石墨表面进行改性处理,并利用加压氢还原工艺制备了镍包石墨复合粉体,制得的粉体具有良好的流动性和松装密度。结果发现,热处理工艺既可以去除石墨粉表面的杂质油脂,又可以增加石墨粉体表面与镍溶液的润湿性。最适宜的热处理温度和时间分别为 500 ℃、2 h。实验选用粒径为 45~80 μm 的天然石墨粉体,加压氢还原工艺参数如下:氢气压力为 2~4 MPa,釜内温度为 160 ℃,搅拌速率为 300 r/min。

Wódka 等^[38]采用加压氢还原工艺还原醋酸盐缓冲溶液中的水合镍,制得镍包覆型粉体。实验选用石墨和碳化钨粉体为催化剂,重点研究了温度、原液的初始 pH、氢分压以及混合速率对还原过程的影响。结果发现,镍的还原与镍浓度的关系遵循一级反应动力学,还原速度与氢分压的平方根成正比,而混合速率为 400~700 r/min 时还原速度与混合速率无关。实验选用硫酸镍(分析纯)、醋酸钠(质量浓度为 82 g/L)和醋酸溶解于蒸馏水中,配制成质量浓度为 30 g/L 镍原液,醋酸盐与镍的物质的量比为 1:2;将 1 L 原液倒入高压釜中,加入质量为 8 g 的石墨或 80 g 的碳化钨粉体,向高压中的溶液吹入氮气以除去空气,然后加热至预定温度,再通入氢气。最优条件参数如下:温度为 228 ℃,氢分压为 3 MPa,混合速率为 600 r/min。同样条件下碳化钨表面比石墨更易吸附镍。

梁焕珍等^[39]研究了制备镍包石墨粉体的加压氢还原工艺原理及其过程,并探讨了影响镍包石墨粉包覆质量的主要因素,即:表面活化剂、所选石墨种类及粒径、搅拌强度、氢分压等。实验分别选用体积为 2、10 L 的高压反应釜,按要求比例配置化学纯级别的硫酸镍、硫酸铵、氨水,与石墨粉一同加入釜内,封严后升温至规定温度,再通入氢气至预定压力。通过进行单一变量实验发现,不论是人造石墨还是天然石墨以及不同组分含量的石墨,包覆结果是相同的。最佳工艺条件如下: NH_3 与 Ni 的原子比为 2.2~2.3, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的质量浓度为 150~400 g/L,表面活化剂(常用蒽醌)的质量浓度为 0.2 g/L,温度为 145~155 ℃,氢分压为 2~3 MPa,搅拌速率大于 1 000 r/min。制备工艺流程如图 3 所示。

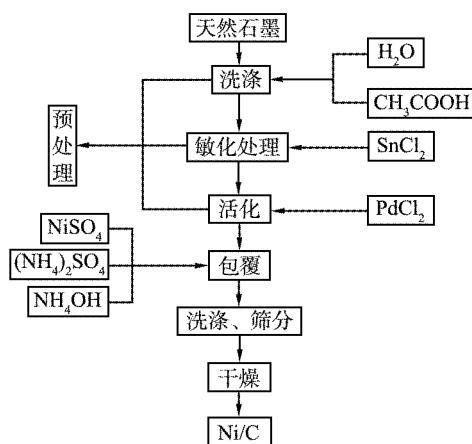


图 3 加压氢还原工艺制备镍包石墨复合粉体流程

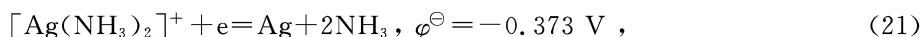
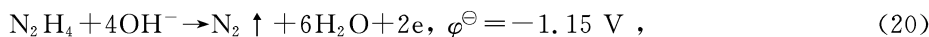
Fig. 3 Process of nickel-clad copper composite powders prepared by using electroless plating process

罗虞霞等^[40]采用机械法预处理后的天然石墨进行镍包覆,并对比了机械处理前后的天然石墨包覆金属镍的包覆效果。实验采用固锐特 QXJ-800 型负极材料整形机对部分天然石墨进行机械化处理。筛分出粒径为 44~74 μm 的 2 种天然石墨,其中一种经过机械化预处理,另一种未采取机械化预处理,并采用加压氢还原工艺进行对比实验。通过分析各类表征数据可知,对天然石墨进行机械化预处理有利于提高金属镍的包覆效率、镍包石墨涂层的硬度,并且使应用于火焰喷涂的涂层硬度均匀性更好。

3 银包镍粉

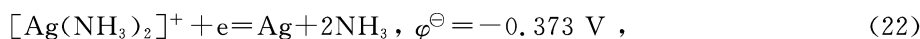
3.1 制备原理

在化学镀法制备银包镍粉的过程中,pH 起着重要的作用, N_2H_4 作为还原剂的作用取决于溶液的 pH^[41]。电极反应如下式:



式中 $\varphi^\ominus$ 为标准电极电位。还原反应的总电极电位为 1.533 V。

此外,镍的活性强于银的活性,因此在化学镀液中存在置换反应。电极反应和总电势如下:



置换反应的总电极电位为 0.630 V。在化学镀中,还原反应占主导地位,原因是还原反应的总电位远大于置换反应的总电位。

3.2 制备工艺

银的导电率大,电磁屏蔽效果好,但银属于贵金属,价格较高;镍的化学稳定性好且具有很好的电磁屏蔽性能,但是相对于银粉,纯镍粉导电性较差。银包镍粉是一种具有特殊核壳结构的功能复合材料,兼有银的高导电性和镍的电磁屏蔽性能,且成本较低。

常仕英等^[4]利用液相还原法在镍粉表面镀覆一层金属银,制得含银质量分数为 31.92% 的银包镍粉。当镀液中 pH=12,甲醛与铜离子的物质的量比为 3 时,所得的银包镍粉电阻率最低。因为实验所选用的片状镍粉是球磨而成的,而在球磨过程中需要添加的一般为油类杂质助磨剂,所以基体镍粉在化学镀前需进行前处理,先通过碱性溶液除油,再酸洗去除镍粉表面的氧化膜,预处理完成后再进行化学镀银。实验主要的思路方法是银铜置换得到银包镍粉,即先在镍粉表面镀铜。

Xu 等^[41]采用化学镀工艺,以联氨作还原剂、PVP 作分散剂,在镍粉表面镀覆了一层金属银。根据表征分析,所制得的银包镍粉具有良好的分散性,颗粒光滑均匀,平均粒径为 1.2 μm。实验先采用蒸馏水和乙醇制备乙醇-水溶剂,再将镍粉分散在溶剂中。分别以 PVP 和 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为分散剂和还原剂。用氢氧化钠溶液调节 pH。在乙醇-水溶剂中加入质量分别为 3.0、0.5 g 的镍粉、PVP 制备起始溶液,搅拌 1 h。起始溶液应该控制 pH 在 11 左右,向溶液中加入浓度为 2 mol/L 的水合肼得到浆料,滴加银氨化合物 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$,在不同温度下搅拌 1.5 h。

王翠霞等^[42]采用化学镀工艺制得镀层均匀、综合性能优异的银包镍粉。结果发现,银包镍粉的外观会随着粉体银含量的增加,镀层的均匀性和致密性得到提升,在含银质量分数为 50% 时,银包镍粉的包覆效果最好;并且包覆金属银层后的复合粉起始氧化温度比单质镍粉的约提高 60 °C,提升了高温抗氧化性能。实验先使用硝酸银、适量氨水配置银氨溶液,再以适量的葡萄糖、水、络合剂、PVP 配制成还原液。把经过预处理的镍粉颗粒加入盛有还原溶液的烧杯内进行超声处理,再将银氨溶液滴入含有还原剂的烧杯中并进行搅拌,洗涤后制得银包镍粉。其制备工艺流程如图 4 所示。

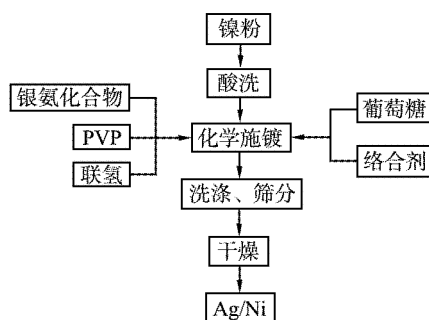


图 4 化学镀工艺制备银包镍粉流程

Fig. 4 Process of silver-coated nickel composite powders prepared by using electroless plating process

吕新坤等^[43]研究了一种银包镍粉的制备方法。首先用质量分数为 5% 的稀硫酸对镍粉进行前处理,即浸洗 10~30 min 除去镍粉表面的氧化物;再将处理后的镍粉与水按照一定比例混合,并加入络合剂、稳定剂,充分搅拌,配制成镀液;以质量分数为 5%~20% 的硝酸银溶液为主盐溶液,再将质量分数为 5%~20% 还原剂溶液加入镀液中反应,制得具有银层致密、导电性好、抗氧化性能优异等特点的银包镍粉体。

陈钢强等^[44]研究了一种银包镍粉,采用物理气相沉积法制备银包镍粉有 2 种方式:1)采用物理气相沉积法先蒸发镍金属,得到镍蒸气,然后镍蒸气冷却得到镍液粒子,在形成镍液粒子后引入银蒸气(采

用物理气相沉积法制备银蒸气),从而使得银蒸气沉积在镍液粒子表面上,得到银包镍合金粉;2)采用物理气相沉积法同时蒸发镍和银金属,得到银-镍混合蒸气。根据银的沸点温度 $2\,213\,^{\circ}\text{C}$ 远低于镍的沸点温度 $2\,732\,^{\circ}\text{C}$,冷却银-镍混合蒸气,使镍蒸气先凝聚成镍液粒子,再进一步冷却,银蒸气开始凝聚,由于已有镍液粒子存在,因此银蒸气可以凝聚在镍液粒子表面,而不会凝聚成银液粒子;又由于银在镍金属中的溶解度很低,仅在质量分数为 1.8% 左右,因此在冷却过程中,镍粒子表面析出银,形成一层致密的银包覆层,制得银包镍合金粉。采用物理气相沉积法制得的银包镍合金粉具有银包覆层致密均匀、无空隙、易于包覆,抗氧化性好等优点,完全避免了化学镀银包镍粉不容易包覆的缺点,扩大了银包镍合金粉代替银粉的应用领域。

4 结论和展望

1)镍系导电粉体具有良好的抗氧化性和导电性,在电磁屏蔽中的应用越来越广泛。在镍系导电粉体中,复合粉体在性能、成本等方面呈现突出的优势。以镍包铜粉,镍包石墨粉为例,通过这种核壳结构,能显著降低粉体成本,改善粉体性能。这种新型的复合粉体已获得行业青睐与认可。随着智能终端功率的提升,对电磁屏蔽的要求也显著提高,行业对粉体的粒径均匀性、表面光滑度、粉体的纯度等指标提出了更高的要求。

2)镍系导电粉体的制备工艺主要包括加压氢还原、化学镀、电沉积工艺等。随着粉体指标的提升以及生产过程环保成本的增加,3种工艺路线的应用空间发生了显著的变化。一直以来,化学镀工艺因其常温常压操作而工艺成熟,得到广泛应用。近些年来,化学镀工艺缺点也逐渐突出,主要包括常见的次亚磷酸钠和硼氢化钠体系,制得的粉体往往镀层含有磷、硼等杂质,镀层纯度较低。化学镀工艺中,还原剂的利用率都很低,约 30% 。产生的废水量很大,导致环保成本显著增加。

3)加压氢还原工艺对设备和反应条件要求较高,工业应用范围一直较窄。近些年来,随着生产需求的变化,加压氢还原工艺优越性也逐渐凸出。比如还原剂氢气的利用率非常高,镀层的纯度高,废水量小等。该工艺在工业中的应用领域逐渐扩展。

4)电沉积工艺可以常温常压操作,以电能为还原剂,废水量小,镀层纯度高,具有化学镀和加压氢还原工艺的优点。近年来,该工艺的受关注度逐渐升高。电沉积过程中如何实现粉体的连续导电和均匀沉积,是工业化过程中的一个关键点。

21世纪人类已经步入数字化时代,各类军用、商用以及家用电子设备的数量逐年增加且数量庞大。发展镍系导电粉体的生产及应用对推动相关产业发展、带动企业进步和提高国民经济实力具有极其重要的意义,镍系导电粉体材料的发展前景也极其可观。

参考文献(References):

- [1]王蕾. 电磁屏蔽材料的开发意义的研究[J]. 科技致富向导, 2013(23):290—290.
- [2]王光华, 董发勤. 电磁屏蔽功能涂料研究进展[J]. 中国粉体技术, 2007,13(5):38—42.
- [3]王光华, 董发勤, 贺小春. 纳米吸波材料研究进展[J]. 中国粉体技术, 2007,13(4):35—38.
- [4]常仕英, 郭忠诚, 杨志鸿. 吸波材料用银包镍粉的制备[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(3):17—19.
- [5]HASSAN H F, ISMAEL M N, ISMAIL S N. Effect of metal powder nickel, iron and aluminium on mechanical and electrical properties of epoxy composites[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021, 1090(1):012086.
- [6]FENG Y, YANG H, YANG Z, et al. A review of the design, properties, applications, and prospects of Ni—based composite powders [J]. Materials & Design, 2021, 208:109945.
- [7]WANG Y, FENG F, ZHANG G, et al. Preparation of superfine nickel-coated copper powder by ultrasonic chemical reduction method[J]. Powder Metallurgy Technology, 2011, 29(5):362—365.
- [8]WU L, YANG H, CHENG J, et al. Review in preparation and application of nickel-coated graphite composite powder[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 862:158014.
- [9]HUA Z, ZHANG L, MING T, et al. Study on the structure and properties of conductive silicone rubber filled with

- nickel-coated graphite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(5):2710—2717.
- [10]CHANG S Y, GUO Z C. Preparation of silver coated nickel powder used for microwave absorbing materials[J]. Electroplating & Finishing, 2007, 26(3): 34—38.
- [11]柯家骏. 在氨性溶液中用加压氢还原析出金属银的热力学[J]. 黄金, 1983(2): 30—32.
- [12]KUNDA W, EVANS D J I, MACKIW V N. Effect of addition agents on the properties of nickel powders produced by hydrogen reduction[M]. Springer, Boston, 1966: 15—49.
- [13]WUZ, YANG H, WU L, et al. Research progress in preparation of metal powders by pressurized hydrogen reduction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(71): 35102—35120.
- [14]CHENG J, YANG H, FAN C, et al. Review on the applications and development of fluidized bed electrodes[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2020, 24(11): 2199—2217.
- [15]LI L, DU J H, GAN G Y, et al. Study on preparation technology of nickel powder with liquid phase reduction method[J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2015, 44(1):36—40.
- [16]尚金凤. 柠檬酸-氨浴中钨与铁族金属电沉积机理研究[D]. 长沙:湖南大学, 2017.
- [17]丁维育. 纯钛微细电解加工基础试验研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2010.
- [18]徐菊, 喻克宁, 梁焕珍, 等. 用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 浆化氢还原法制备纳米金属镍粉的反应机制[J]. 材料研究学报, 2004, 16(2):158—163.
- [19]谭泽钧. 加压氢还原法生产极细镍粉的研究[J]. 中国有色冶金, 1988(10): 49—55.
- [20]MACKIW V N, LIN W C, KUNDA W. Reduction of nickel by hydrogen from ammoniacal nickel sulfate solutions [J]. Journal of Minerals, Metals & Materials Society, 1957, 209(6):786—793.
- [21]NTULI F, LEWIS A E. Kinetic modelling of nickel powder precipitation by high-pressure hydrogen reduction[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(9): 2202—2215.
- [22]孙海身, 解传娣, 张雷, 等. 电磁屏蔽用导电镍粉制备工艺及性能研究[J]. 信息记录材料, 2020, 21(3): 41—42.
- [23]李忠平, 俞宏英, 孙冬柏, 等. 制备条件对纳米镍粉电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 169—175.
- [24]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.
- [25]吴剑, 刘战伟. 超声电解沉积法制备纳米镍粉的研究[J]. 电工材料, 2010(4): 43—45.
- [26]孙磊, 李军义, 郭顺, 等. 超细镍粉工艺现状与发展趋势[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(5): 57—60.
- [27]刘红, 丁培培, 菅盘铭, 等. 纳米镍粉的固相合成及其催化活性研究[J]. 工业催化, 2007, 15(1): 67—70.
- [28]张有新, 赵中伟, 陈爱良, 等. 纳米镍粉的研究进展[J]. 湿法冶金, 2008, 27(3): 131—134.
- [29]冯福山, 张国策, 赵忠兴, 等. 基体 Cu 粉粒度对制备镍包铜粉包覆效果的影响[J]. 甘肃冶金, 2011, 33(2): 25—27.
- [30]程海娟, 郭忠诚. 电子工业用镍包铜粉的工艺及性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(1): 21—23.
- [31]余凤斌, 郭涵, 曹建国, 等. 镀镍铜粉的制备及性能表征[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(7): 21—23.
- [32]王玉棉, 魏志刚, 雷丹, 等. 化学镀法制备镍包铜复合粉末[J]. 兰州理工大学学报, 2015, 41(1): 33—36.
- [33]陈学定, 李惠, 陈自江, 等. 化学镀制备镍包铜复合粉末的工艺与表征[J]. 粉末冶金技术, 2005, 23(5): 363—367.
- [34]陈学定, 刘国瑞, 彭彪林, 等. 镍包铜复合粉末烧结体界面扩散行为研究[J]. 兰州理工大学学报, 2006, 32(6): 12—15.
- [35]刘国瑞, 陈学定, 康凯, 等. 化学镀法制备镍包铜复合粉末及其烧结行为[J]. 粉末冶金工业, 2007, 17(2): 20—25.
- [36]SAKAUE T, FURUMOTO K, YOSHIMARU K. Nickel-Coated copper powder and method for producing the nickel-coated copper powder:US20080090092A1[P]. [2008—04—17].
- [37]冀国娟, 李振铎, 程旭莹. 石墨表面改性工艺对镍包石墨粉末性能影响研究[J]. 热喷涂技术, 2020, 12(2): 41—46.
- [38]WÓDKA J, 曹淑清. 加压氢还原醋酸盐缓冲液中的水合镍(II)[J]. 湿法冶金, 1992(3): 61—65.
- [39]梁焕珍, 毛铭华, 张荣源. 水热加压氢还原制取镍包石墨[J]. 过程工程学报, 1996, 17(2): 111—116.
- [40]罗霞霞, 彭浩然, 鲍君峰. 机械化处理对镍包石墨包覆效果的影响[J]. 热喷涂技术, 2018, 35(1): 55—61.
- [41]XU R, CHEN Q. The preparation of silver-coated nickel powders via electroless plating[J]. Advanced Materials Research, 2011, 233/234/235: 1301—1305.
- [42]王翠霞, 蒋博, 王铠尧, 等. 银包镍粉的制备及其性能研究[J]. 材料科学, 2017, 7(4): 507—514.
- [43]吕新坤, 于金刚, 古文正, 等. 一种银包镍粉的制备方法:112643026A[P]. [2021—04—13].
- [44]陈钢强, 于金刚, 古文正, 等. 银包镍合金粉:102218533B[P]. [2013—06—19].