

# 超临界甲醇中镍基前驱物对制备超细镍粉的影响

李双明<sup>1,2</sup>, 牛明举<sup>1</sup>, 葛新<sup>1</sup>, 沈殿旭<sup>1</sup>, 王欢<sup>1</sup>, 李文秀<sup>1,2</sup>, 于三三<sup>1,2</sup>

(1. 沈阳化工大学, 辽宁 沈阳 110142)

(2. 辽宁省化工分离技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 以不同的镍基前驱物(氧化镍、乙酸镍、硝酸镍)在超临界甲醇体系中制备超细镍粉体, 考察了反应体系温度、压力、反应时间以及前驱物种类对制备产物的影响。通过 SEM 和 XRD 对制备产物的形貌和物相进行表征分析。结果表明, 超临界甲醇的还原性随着温度和压力的升高而显著增强; 同时, 在反应体系中甲醇既起到溶剂作用又起到还原剂的作用。以乙酸镍为前驱物时在 250 °C/9 MPa 的超临界甲醇条件下即能够得到纯的超细镍粉, 硝酸镍则要求超临界甲醇具有更高的温度和压力(280 °C/14.0 MPa), 而以氧化镍为前驱物时即使在 300 °C/20 MPa 的超临界甲醇条件下所得产物也是镍和氧化镍的混合物。

**关键词:** 超临界甲醇; 超细镍粉; 前驱物

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>5; TF123.7<sup>+</sup>2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)05-1345-04

超细镍粉由于具有粒度小、表面能高、比表面积大等特点, 在许多方面都表现出比体相镍材料更优越的性能, 在催化剂、磁存储和传感器等领域<sup>[1-3]</sup>具有极为广泛的应用前景。目前制备超细镍粉的方法主要有溶剂热法<sup>[4]</sup>、化学沉淀-还原法<sup>[5]</sup>、液相还原法<sup>[6,7]</sup>、水热法<sup>[8,9]</sup>等等。但以上方法虽均能实现超细镍粉的制备, 但存在一定的局限性, 如溶剂热、水热法反应时间过长, 而液相还原通常会用到水合肼等有毒的还原剂, 因此这些制备超细镍粉的方法存在一定的缺点。

近年来, 超临界流体技术被广泛地应用于超细金属或金属氧化物颗粒的制备<sup>[10-12]</sup>。Choi 等<sup>[13]</sup>在 400 °C 和 30 MPa 的超临界甲醇条件下通过还原硝酸镍制备出了超细镍, 但所需的反应条件较为苛刻, 不利于操作。Kim 等<sup>[14]</sup>以硝酸镍为前驱物, 以甘油为还原剂在超临界水(400 °C/30 MPa)介质中制备获得了纳米镍。Toshihiko 等<sup>[15]</sup>以乙酸镍为前驱物, 在 400 °C 的超临界水中合成了纳米镍。与超临界醇相比, 超临界水需要更高的温度, 且对反应设备具有严重的腐蚀性。

在前期工作中, 本课题组采用较为温和的超临界甲醇(250 °C/9 MPa)成功制备了单质铜粉体<sup>[16]</sup>。较低的超临界温度和压力使得其操作更简单, 设备成本更低。在前期研究中发现, 金属前驱物的种类, 尤其是阴离子对超临界甲醇制备金属铜单质的过程具有显

著的影响<sup>[16]</sup>。本实验以超临界甲醇为反应介质, 采用不同的镍基前驱物进行超细镍粉体的制备研究, 通过讨论不同前驱物在不同反应条件下对制备超细镍粉的影响, 深入研究金属盐阴离子在反应过程中的作用。

## 1 实验

以硝酸镍、氧化镍、乙酸镍、甲醇(均为 AR 级, 国药集团)为原料, 采用超临界方法制备超细镍粉。典型的操作步骤为: 将 4.0 g 镍基前驱物加入 150 mL 高压反应釜(GSH-0.15L, 威海环宇化工机械有限公司)中, 密闭排除釜内空气后, 加入 40.0 g 甲醇, 加热至 300 °C, 在压力为 20.0 MPa 下保持 2.0 h, 然后将其冷却至室温。取出反应产物, 超声处理 10 min 后离心分离出固体产物, 用甲醇和去离子水洗涤数次, 在 80 °C 真空干燥后, 得到最终产物。

采用 X 射线衍射仪(XRD)(D/max-2200 型, 日本理学公司)分析产物的物相, 测试条件: Cu K $\alpha$  射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 2 °/min, 扫描范围  $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。用扫描电镜(SEM)(S-4800 FESEM, Hitachi, 日本)观察产物表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度和压力的影响

收稿日期: 2015-05-15

基金项目: 辽宁省博士科研启动基金(20111047, 20121070); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划(LR2012012, LJQ2012034)

作者简介: 李双明, 男, 1982 年生, 博士, 讲师, 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142, 电话: 024-89386239, E-mail: lishuangming1982@126.com

以乙酸镍为前驱物，在不同反应条件下反应 2.0 h，所得产物的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出，当甲醇在近临界状态（230 °C/7.5 MPa）时，不能提供有效的还原气氛，只是单纯地将乙酸镍水解为 Ni(OH)<sub>2</sub>。当甲醇达到超临界状态时（250 °C/9.0 MPa；300 °C/20 MPa）时，还原能力增强，乙酸镍被还原成单质镍。在 2θ=44.5°、51.8°和 76.4°分别出现了镍单质(111)、(200)和(222)晶面的衍射峰。图 2 为以乙酸镍为前驱物在不同超临界甲醇条件下反应 2 h 所得产物的 SEM 照片。由图 2a 可知，在反应温度、压力为 250 °C /9.0 MPa 时，所得 Ni 粉的粒径较小，约 200~300 nm，颗粒分布较为均匀。当反应温度和压力增大至 300 °C /20 MPa 后，部分颗粒的粒径明显变大，约 500~800 nm（图 2b）。因此在超临界甲醇制备镍单质的过程中，高温高压不利于小粒径粉体的获得，应在保证超临界甲醇还原性的同时，尽可能地选择低温低压进行反应。

### 2.2 反应时间的影响

图 3 为以硝酸镍为前驱物，在 300 °C/20 MPa 下反应不同时间所得产物的 XRD 图谱。由图 3 可知，当温度为 300 °C，压力为 20 MPa 时，反应 0.5，1.0 和 2.0 h 均可得到纯的超细镍。说明在该条件下，超临界甲醇具有很强的还原性，将硝酸镍还原成单质镍所需时间较短。图 4 为上述条件下，所得产物相应的 SEM 照片。由图 4 可知，随着反应时间的延长，反应产物的粒径逐渐增大，同时产物形貌也逐渐由颗粒均匀、形状规则的球形变为大小不均匀、团聚严重、形貌模糊的粉体。当反应时间为 0.5 h 时，粉体粒径大约为 100 nm（图 4a）；反应 1.0 h 后，产物粒径变大且大小不均，粒度分布为 200~500 nm（图 4b）；而随着反应时间的延长，粉体出现严重的团聚，难以界定其粒径大小（图 4c）。

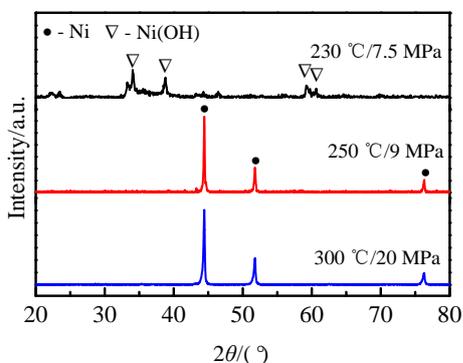


图 1 以乙酸镍为前驱物在不同超临界甲醇条件下反应 2.0 h 所得产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the products prepared using Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> as precursor at different conditions for 2.0 h

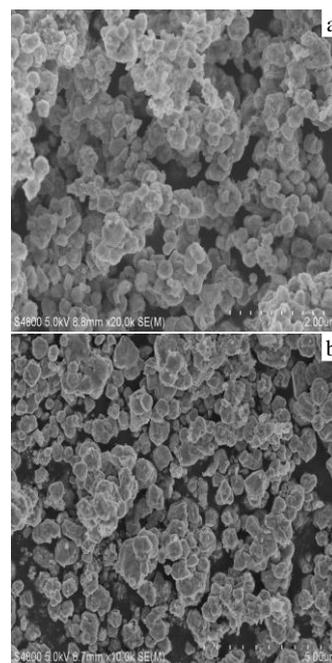


图 2 以乙酸镍为前驱物在不同超临界甲醇条件下反应 2.0 h 所得产物的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the products prepared using Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> as precursor at 250 °C/9 MPa (a) and 300 °C/20 MPa (b) for 2.0 h

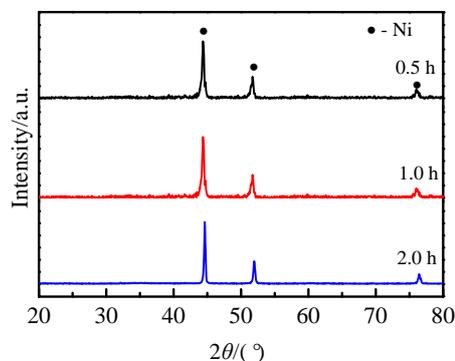


图 3 以硝酸镍为前驱物在 300 °C/20 MPa 下反应不同时间所得产物的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the products prepared using Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as precursor at 300 °C/20 MPa for different time

### 2.3 前驱物种类的影响

采用不同前驱物分别在温度 250 °C/压力 9.0 MPa 和温度 300 °C/压力 20 MPa 条件下进行超细镍粉的制备，考察前驱物种类对制备过程的影响，如图 5、图 6 所示。由图 5 可以看出，当以硝酸镍为前驱物时，所得产物为 Ni<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>。分析原因为：对于硝酸镍而言，较温和的超临界条件（250 °C/9.0 MPa）并不能提供充分的还原气氛，这是由于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子具有较强

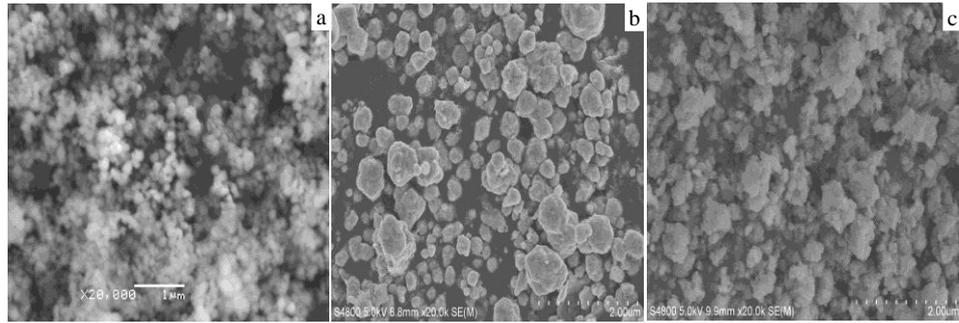


图 4 以硝酸镍为前驱物在 300 °C/20 MPa 下反应不同时间所得产物的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the products prepared using Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as precursor at 300 °C/20 MPa for different time: (a) 0.5 h, (b) 1.0 h, and (c) 2.0 h

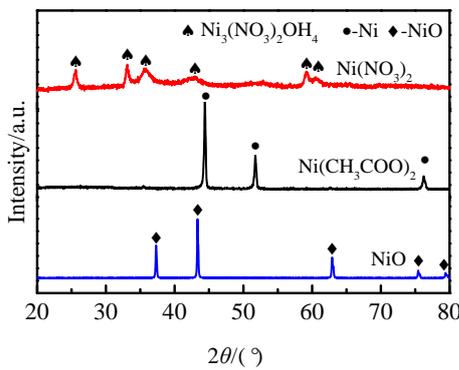


图 5 不同前驱物在 250 °C/9 MPa 反应 2.0 h 产物的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the samples prepared using different precursors at 250 °C/9 MPa for 2.0 h

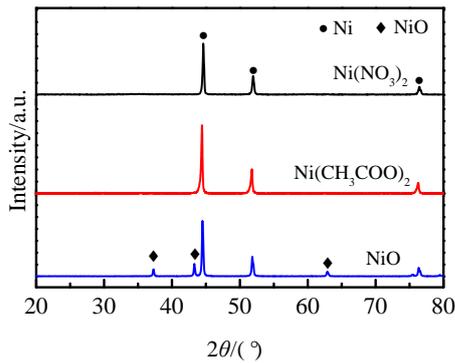


图 6 不同前驱物在 300 °C/20 MPa 反应 2.0 h 产物的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the samples prepared using different precursors at 300 °C/20 MPa for 2.0 h

的氧化性，从而降低了超临界甲醇的还原性，因此需要更高的温度和压力来消除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对体系还原性的影响。由图 6 可知，当反应条件变为 300 °C/20 MPa 时，

以硝酸镍为前驱体则可以获得纯的单质镍。由图 5、6 可知，在相同条件下，由于 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的不同，使得乙酸镍比硝酸镍更容易被还原成为单质镍，乙酸镍为前驱体合成超细镍所需的反应条件更温和。而当以氧化镍为前驱物时，在 250 °C/9.0 MPa 条件下，氧化镍没有发生任何反应。即使将甲醇的超临界状态变成 300 °C/20 MPa，反应产物中仍有部分氧化镍相存在。原因可能是：即使在超临界甲醇中，氧化镍也很难被溶解，这在一定程度上阻碍了还原气氛对其的还原作用。

### 2.4 反应机理

根据上述反应体系中产物的分析结果，本研究对在超临界甲醇中制备单质镍的机理进行了推测。如图 7 所示，在超临界条件下，甲醇解离成 OH 和 CH<sub>3</sub><sup>+</sup>，Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 和 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与 OH<sup>-</sup>作用后形成 Ni(OH)<sub>2</sub>。然后，Ni(OH)<sub>2</sub> 中的 2 个羟基分别提供 1 个电子给 Ni<sup>2+</sup>而形成单质镍，同时产生 2 个·OH。当·OH 与 CH<sub>3</sub><sup>+</sup>碰撞时，碳氢键、碳氧和氧氢键之间发生电子转移，最终形成甲醛和水。而由于氧化镍在超临界甲醇中难以形成 Ni(OH)<sub>2</sub>，因此在较温和的超临界甲醇体系中难被还原成单质镍。

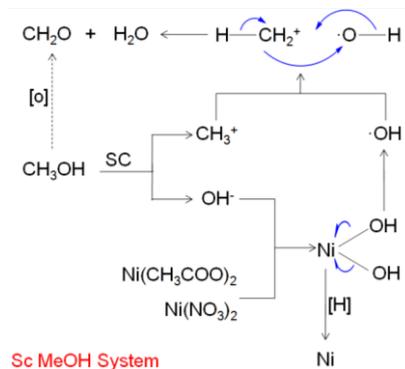


图 7 超临界甲醇中制备单质镍的反应机理示意图

Fig.7 Schematic diagram of reaction mechanism for synthesis of nickel under supercritical methanol

### 3 结 论

1) 高温高压有利于增强超临界甲醇的还原能力, 甲醇在超临界反应体系中不仅是还原剂还起到了溶剂的作用。

2) 与氧化镍相比, 含有阴离子的乙酸镍和硝酸镍更容易被还原成为单质镍, 同时乙酸镍为前驱体时所需的反应条件更加温和。

3) 随着反应时间的延长, 产物镍的粒径会逐渐变大。

#### 参考文献 References

- [1] Du Yan(杜 艳), Chen Hongling(陈洪龄), Chen Rizhi(陈日志), *et al. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*[J], 2004, 18(4): 515
- [2] Li D, Luo L, Pang Z *et al. ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2014, 6(7): 5144
- [3] Lin K, Lin Y, Chen S. *Electrochimica Acta*[J], 2013, 96: 164
- [4] Alagiri M, Muthamizhchelvan C, Ponnusamy S. *Mater Lett*[J], 2011, 65: 1565
- [5] Lian Jingbao(连景宝), Lei Mingxia(雷明霞), Gao Yunxia(高云侠) *et al. Powder Metallurgy Industry(粉末冶金工业)*[J], 2013, 23(6): 24
- [6] Gong C, Zhang J, Zhang X *et al. J Phys Chem C*[J], 2010, 114: 10 101
- [7] Kim K, Lee Y, Choi E *et al. Mater Chem Phys*[J], 2004, 86: 420
- [8] Guo Y, Wang G, Wang Y *et al. Mater Res Bull*[J], 2012, 47: 6
- [9] Yao G, Zeng X, Li Q. *Eng Chem Res*[J], 2012, 51: 7853
- [10] Arita T, Hitaka H, Minami K *et al. J Supercrit Fluids*[J], 2011, 57: 183
- [11] Shin N, Lee Y, Shin Y *et al. Mater Chem Phys*[J], 2010, 124: 140
- [12] Shigeki K, Takuya M, Masafumi T *et al. J Supercrit Fluids*[J], 2014, 86: 33
- [13] Choi H, Veriansyah B, Kim J *et al. J Supercrit Fluids*[J], 2010, 52: 285
- [14] Kim M, Son W, Ahn K *et al. J Supercrit Fluids*[J], 2014, 90: 53
- [15] Toshihiko A, Hidetsugu H, Kimitaka M. *J Supercrit Fluids*[J], 2011, 57: 183
- [16] Yu S, Li S, Ge X *et al. Ind Eng Chem Res*[J], 2014, 53(6): 2238

## Effect of Precursors on Preparation of Ultrafine Nickel Powder by Supercritical Methanol

Li Shuangming<sup>1,2</sup>, Niu Mingju<sup>1</sup>, Ge Xin<sup>1</sup>, Shen Dianxu<sup>1</sup>, Wang Huan<sup>1</sup>, Li Wenxiu<sup>1,2</sup>, Yu Sansan<sup>1,2</sup>

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

(2. Key Laboratory of Chemical Separation Technology of Liaoning Province, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** Nickel powder was synthesized using supercritical methanol with different nickel precursors including NiO, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The effects of temperature, pressure, reaction time, and kinds of precursors on the preparation of nickel were investigated. XRD and SEM were applied to analyze the composition and morphology of the synthesized products. Results show that the reducing capacity of supercritical methanol is enhanced obviously with the increasing of temperature and pressure, and methanol plays both roles of reaction medium and reducing agent in the reaction system. Pure ultrafine nickel could be obtained at the supercritical conditions of methanol of 250 °C/9 MPa using Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> as precursor. While much higher supercritical conditions of methanol, including temperature (280 °C) and pressure (14.0 MPa), are needed for Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. When using NiO as precursor, the mixture of Ni and NiO is obtained even at the more drastic supercritical condition of 300 °C and 20 MPa.

**Key words:** supercritical methanol; ultrafine nickel powder; precursor

Corresponding author: Yu Sansan, Ph. D., Professor, College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Key Laboratory of Chemical Separation Technology of Liaoning Province, Shenyang 110142, P. R. China, Tel: 0086-24-89383730, E-mail: ssyu@syuct.edu.cn