

前沿电子信息专业教材系列

镍与纳米镍 功能材料

张亚非 著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

非外借

前沿电子信息专业教材系列



镍与纳米镍 功能材料

张亚非 著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

内容提要

本书较为全面系统地介绍了镍的多种用途和独特功能,重点介绍了镍纳米功能材料具有奇特的物理性质和化学性质。本书系作者结合自己在镍及纳米镍功能材料领域的大量研究成果并参考相关文献资料后撰著而成,综合叙述了关于镍及纳米镍功能材料的理论和应用进展。

本书可以供从事纳米技术与材料研究的工程技术人员阅读参考,也可作为高等院校相关专业研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

镍与纳米镍功能材料/张亚非著. —上海:上海
交通大学出版社,2019
ISBN 978-7-313-21850-6

I. ①镍… II. ①张… III. ①镍—纳米材料—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 189612 号

镍与纳米镍功能材料

著 者:张亚非

出版发行:上海交通大学出版社

邮政编码:200030

印 制:上海天地海设计印刷有限公司

开 本:787 mm×1092 mm 1/16

字 数:264 千字

版 次:2019 年 9 月第 1 版

书 号:ISBN 978-7-313-21850-6/TB

定 价:58.00 元

地 址:上海市番禺路 951 号

电 话:021-64071208

经 销:全国新华书店

印 张:11.75

印 次:2019 年 9 月第 1 次印刷

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系

联系电话:021-64366274

前言

镍元素在世界物质文明进程中占据非常重要的地位,人类使用镍的时间可以追溯到古埃及、古中国和古巴比伦时期。公元前 300 年左右,我国就出现了含镍成分的兵器及合金器皿。20 世纪以来,随着人们对镍研究的不断深入,发现了它的多种用途及其在改善钢性能方面所具有的独特功能,从而诞生了现代镍工业。镍的用途广泛,在军事、航空航天、机械制造和催化应用等领域扮演功能材料的角色,是现代科技和产业至关重要的战略物资。此外,镍是一种典型的铁磁性元素,是许多磁性材料的主要组成成分,在地球中的含量仅次于硅、氧、铁、镁,列第 5 位。

镍纳米功能材料具有奇特的物理性质和化学性质,如高效光催化剂和电催化、超高强度、高发光效率、热电阻系数增强等特性。在光学、电子学、环境、医学等领域有着广泛的应用前景,为电子器件的微型化提供了材料基础,已成为新一代纳米系统重要的“基石”。同时金属镍纳米材料因其晶粒尺寸处于纳米级,晶体中位于晶界和表面的原子占了相当大的比例,所以从力学性能到电、磁、光学性质都与体相金属材料不同;金属镍纳米材料具有独特的表面特性、吸附特性和铁磁性等,被广泛用于航空、环保、化工、电子、能源、电子遥控、原子能工业和超声工艺等领域。

目前我国国内关于镍和纳米镍材料的书籍基本处于空白的状态,国内可供借鉴、参考的高质量文献和资料也极难查找,而国外可供借鉴的文献也不多。因此,作者对于镍与纳米镍功能材料的基础特性介绍全部是基于大量的科研实验所得出的,本书的出版将填补国内相关领域的一些空白。本书对于从事镍与镍材料领域的一线研究人员具有非常高的可阅读性。作者结合自己在镍及纳米镍功能材料领域的大量研究成果,力求对最前沿的镍及纳米镍功能材料的理论 and 应用进程进行论述。

本书相关的研究工作得到了国家自然科学基金项目的支持;在撰写过程中也得到了多位专家学者的大力支持和帮助,在此一并表示衷心感谢!

张亚非

2019 年 7 月 5 日

目 录

第 1 章	概 述	1
1.1	镍的发现	1
1.2	镍的性质及用途	2
1.3	镍矿资源	7
第 2 章	镍工业	12
2.1	镍矿冶炼概述	12
2.2	镍矿冶炼方法	12
第 3 章	镍对生理机能的影响	39
3.1	镍的毒理学简介	39
3.2	镍对人体的影响	40
3.3	医用金属材料中的镍	43
3.4	镍与职业病	44
3.5	镍对植物的作用	45
第 4 章	镍及镍合金加工产品	50
4.1	镍电极研究进展	50
4.2	纳米镍粉制备的研究进展	57
第 5 章	金属镍纳米材料的制备及应用	61
5.1	镍纳米材料的制备	61
5.2	镍纳米材料的应用概述	68
5.3	镍纳米锥阵列的制备及场发射性能研究	73
第 6 章	氧化镍纳米材料的制备及传感器应用研究	86
6.1	氧化镍纳米材料的制备	86
6.2	氧化镍纳米材料的应用	89

6.3 氧化镍纳米线的制备及传感器的应用	96
第7章 氧化镍纳米晶在锂离子电池负极材料中的应用	106
7.1 引言	106
7.2 一维 NiO 纳米管在锂离子电池中的应用	106
7.3 二维 NiO 纳米片在锂离子电池中的应用	114
7.4 结论	122
第8章 镍基杂化纳米材料及催化应用	124
8.1 引言	124
8.2 镍基杂化结构纳米材料的制备	124
8.3 镍合金纳米材料的催化应用	133
8.4 RGO 负载 Ni-Au 纳米复合材料催化性能研究	137
第9章 硫化镍纳米材料的制备及应用研究	157
9.1 硫化镍纳米材料	157
9.2 硫化镍纳米材料的制备	157
9.3 硫化镍纳米材料在光催化产氢中的应用	159
参考文献	167
索引	179

第 1 章 概 述

1.1 镍的发现

镍在世界物质文明发展中起到了十分重要的作用。虽然人类发现镍的时间并不长,但使用镍的时间可一直追溯到古埃及、古中国和古巴比伦时期。可以说,镍是既“古老”又“年轻”的金属。早期由于陨石包含着铁和镍,古埃及、中国和巴比伦人都曾用含镍量很高的陨铁制作器物,它们被作为上好的铁器使用。公元前 300 年左右,我国就出现了含镍成分的兵器及合金器皿。西汉时期的中国已掌握了制取白铜的方法,云南人生产的白铜中含镍很高,他们将白铜制作成器物销于国内外,被欧洲人称为“中国银”。直到现在,波斯语、阿拉伯语中还把白铜称作“中国石”。镍在欧洲被发现后,德国人首先把它掺入铜中,制成所谓的日耳曼银,或称德国银,也就是我国的白铜。

镍元素是瑞典化学家 Alex Fredrik Cronstedt 在 1751 年发现的。在当时,德国有一种质重而表面呈红棕色并带有绿颜色斑点的矿石,常用来制造青色玻璃。该矿石因与钴矿石一样,使工人们长期受累,故被采矿工称作“尼克尔铜”(Kupfernickel),尼克尔一词意为“骗人的小鬼”,因此,所谓“尼克尔铜”也可以理解为“假铜”或“魔鬼的铜”。现在,尼克尔铜被人们称作镍的砷化物矿,即红砷镍矿。由于尼克尔铜溶解在酸中呈绿色,与一般铜盐溶液的颜色无异。1694 年,希尔耐曾发表著作认为尼克尔铜是钴或砷与铜的混合物,之后被证明这种说法是错误的。Alex Fredrik Cronstedt 在多次实验后发现尼克尔铜中并没有铜的成分。1751 年的一天,他将铁块投进该酸溶液中,按他的设想,铁会很快将铜从溶液中置换出来。然而令他意外的是,过了很久仍然没有想象中的现象出现。难道矿石表面的绿色物质不是铜?它会是一种新物质吗?此后,Alex Fredrik Cronstedt 又将绿色物质置于木炭上燃烧,发现该物质变成了黑色的块渣,再加入三分黑溶剂,得到了一种粗状金属,表面呈淡黄色,切面则呈现出银白色的光彩,其形态由小薄片组成,质硬而脆,微微受到磁石的吸引。将其溶于硝酸、王水和盐酸中,可以得到绿色的溶液。这些性质显示,该物质与当时已经发现的所有金属都不相同,是一种新的金属。Alex Fredrik Cronstedt 将这种金属命名为“镍”,并将他的研究成果发表在斯德哥尔摩的《院刊》上。论文发表之后得到了很多当时学者的认可,但法国的萨季和蒙耐却持不同意见,认为所谓的镍不过是砷、钴、铁和铜的混合物。由此,托伯恩·伯格门通过各种复杂的试验后得到了纯度较高的镍,于 1775 年宣布其研究成果,认为以上四种物质的混合物与镍的性质迥异,证实了镍作为新金属存在的科学性。直到 19 世

纪末,由于镍的产量有限,镍还被人们视为贵金属,用于制作首饰。20 世纪以来,随着人们对镍的研究不断深入,发现了它的多种用途及其在改善钢性能方面所具有的独特功能,由此诞生了现代镍工业并迅速发展。

1.2 镍的性质及用途

镍是一种化学元素,英文名是 Nickel,来源于德文 Kupfernickel。化学符号为 Ni,原子序数为 28,属第四周期系Ⅷ族。镍有多种同位素,表 1.2.1 给出了几种同位素的丰度、半衰期和衰变模式等。镍是具有铁磁性的金属元素,是许多磁性材料的主要组成成分,作为铁系元素的一种,其在地球中的含量仅次于硅、氧、铁、镁,居第 5 位。其中地核中含镍最高,是天然的镍铁合金。地壳中镍的丰度为 $1.6 \times 10^{-2}\%$,其中铁镁质岩石含镍高于硅铝质岩石,例如橄榄岩含镍为花岗岩的 1 000 倍,辉长岩含镍量为花岗岩的 80 倍。镍的同位素如表 1.2.1 所示。

表 1.2.1 镍的同位素

镍的同位素	56Ni	58Ni	59Ni	60Ni	61Ni	62Ni	63Ni	64Ni
丰度/%	人造	68.08	人造	26.23	1.14	3.63	人造	0.93
半衰期	6.077 天	稳定	76 000 年	稳定	稳定	稳定	100.1 年	稳定
衰变模式	电子捕获	—	电子捕获	—	—	—	β 衰变	—
衰变能量/MeV	2.136	—	1.072	—	—	—	2.137	—
衰变产物	56Co	—	59Co	—	—	—	64Cu	—

镍金属呈银白色,具有良好的机械强度和延展性,耐高温、难熔,并具有很好的化学稳定性,在空气中不易氧化等特征,能够高度磨光和抗腐蚀,溶于硝酸后,呈绿色,是一种十分重要的有色金属原料。

镍的居里点为 357.6°C 。低温时,镍仍具有良好的强度和延展性。和铂、钨一样,钝化时,镍能吸收大量的氢,粒度越小,吸收量越大。其物理性质见表 1.2.2。

表 1.2.2 镍的物理性质

密度 (20°C)	熔点 (20°C)	沸点 (20°C)	平均比热 ($0 \sim 100^{\circ}\text{C}$)	熔化热 kJ/mol	汽化热 kJ/mol	热导率 ($0 \sim 10^{\circ}\text{C}$)	电阻率 (20°C)
8.9 g/cm^3	1 455	2 915	$452 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$	17.71	374.3	$88.5 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$	$6.9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$

镍属面心立方体晶型,每个晶胞含有 4 个金属原子。其原子量为 58.69,原子体积为 $6.59 \text{ cm}^3/\text{mol}$,原子半径为 0.162 nm 。固体热容系数为 $0.456 \text{ J/(g} \cdot ^{\circ}\text{C})$,熔体为 $0.698 \text{ J/(g} \cdot ^{\circ}\text{C})$,线胀系数为 $1.28 \times 10^{-5} (20^{\circ}\text{C})$,弹性极限($E \times 10^{-3}$) $21 \sim 23$,抗拉强度为 $392.26 \sim 441.3 \text{ MPa}$ 。

镍的密度(g/cm^3): 铸镍 8.8, 电镍 8.9, 镍丸 8.4, 1500°C 熔体 7.76, 化学纯致密镍 9.04; 单位体积的镍能吸收其 4.15 倍的氢气, 1.15 倍的一氧化碳。镍退火后延伸率为 $40\% \sim 50\%$, 布氏硬度为 $80 \sim 90 \text{ N}/\text{mm}^2$; 其铸造收缩率为 2.2% 。

镍属铁族元素, 在周期表上与铜毗邻, 其成键特性对提取冶金和成矿作用巨大, 主要表现为矿物的紧密结合或伴生, 造成冶金工艺的复杂化和困难。铁族元素及铜的成键特性如表 1.2.3 所示。

表 1.2.3 成键特性

项 目		Fe	Co	Ni	Cu
外层电子		$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$
原子半径/nm		0.117	0.116	0.115	0.117
氧化价	最高	+6	+5	+4	+2
	最低	-2	-1	0	+1
	常见	2.3	2	2	2.1

镍在水溶液介质中亦较稳定, 如电解镍片在约 100°C 的 $3 \text{ mol}/\text{L}$ H_2SO_4 中溶解速度仅为 $10.67 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 表 1.2.4 列出了温度为 100°C 时, 镍粒在不同粒度和不同 H_2SO_4 浓度下的溶速。

表 1.2.4 镍粒的溶速

条 件	$100^\circ\text{C}, 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$			$100^\circ\text{C}, 0.8 \sim 2.5 \text{ mm}$		
	$3 \sim 8 \text{ mm}$	$0.8 \sim 2.5 \text{ mm}$	$< 0.8 \text{ mm}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
时间/h	8.0	3.0	3.0	47	8.0	3.0
溶解度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	81.34	121.76	149.45	46.1	85.27	128.4
溶解率/%	16.3	24.55	29.7	9.99	23.45	24.35
溶解速度/ $\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	21.2	81.2	99.0	21.3	38.4	81.2

镍的化学性质比铁稳定。其氧化态主要为 Ni^{2+} , 其他还有 Ni^- 、 Ni 、 Ni^+ 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} 和 Ni^{6+} , 重要的镍盐为硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), NiSO_4 能与碱金属硫酸盐形成矾。简单化合物中以 +2 价为最稳定, 能形成配位化合物, +3 价镍盐为氧化剂。镍的氧化物有 NiO 和 Ni_2O_3 。氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$)为强碱, 微溶于水, 易溶于酸。镍不溶于水, 常温下在潮湿空气中表面形成致密的氧化膜, 能阻止本体金属继续氧化, 实验表明纯度为 99% 的镍, 20 年内不会发生锈痕。此外, 镍还具有很强的抗蚀性, 能耐氟、碱、盐水和很多有机物质的腐蚀, 尤其是对苛性碱的抗蚀能力强, 在 50% 的沸腾 NaOH 溶液中镍每年的腐蚀速度不超过 $25 \mu\text{m}$, 可用于制造货币、陶瓷制品、特种化学器皿、电子线路、玻璃着色以及镍化合物等。在稀酸中镍会缓慢溶解, 释放出氢气同时产生绿色的正二价镍离子, 浓硝酸能

使其表面钝化而具有抗蚀性。细镍丝可燃,加热时与卤素反应。镍可以在纯氧中燃烧,发出耀眼白光。同样的,镍也可以在氯气和氟气中燃烧。对氧化剂溶液包括硝酸在内,均不发生反应。镍是一个中等强度的还原剂。常压下,镍能与一氧化碳反应,形成剧毒的四羰基镍($\text{Ni}(\text{CO})_4$),加热后它又会分解成金属镍和一氧化碳。

镍的用途很广,在军事、航天航空及钢铁、机械制造方面起着功能材料的作用,是一个国家不可缺少的重要战略物资。被用来制造不锈钢、高镍合金钢和合金结构钢,广泛用于飞机、雷达、导弹、坦克、舰艇、宇宙飞船、原子反应堆等各种军工制造业。在民用工业中,镍常制成结构钢、耐酸钢、耐热钢等,大量用于各种机械制造业。镍还可作陶瓷颜料和防腐镀层,镍钴合金是一种永磁材料,广泛用于电子遥控、原子能工业和超声工艺等领域,在化学工业中,镍常用作氢化催化剂(如兰尼镍)。

目前世界上10%的镍用于电镀,镀镍的物品美观、干净,又不易锈蚀。67%的镍用于不锈钢和其他抗腐蚀合金,约为镍消耗量的2/3;12%用于高镍合金;3%用于铸造业;2%用于铜镍为主的合金;6%用于其他。在钢中加入镍,可以提高机械强度。如钢中含镍量从2.94%增加到7.04%时,抗拉强度便由 52.2 kg/cm^2 增加到 72.8 kg/cm^2 。镍钢用来制造机器中承受较大压力、承受冲击和往复负荷部分的零件,如涡轮叶片、曲轴、连杆等。含镍36%、含碳0.3%~0.5%的镍钢,它的膨胀系数非常小,几乎不热胀冷缩,用来制造多种精密机械,高精度量规等。含镍46%、含碳0.15%的高镍钢,称为“类铂”,因为它的膨胀系数与铂、玻璃相似,这种高镍钢可熔焊到玻璃中。在灯泡生产上很重要,可用作铂丝的代用品。一些精密的透镜框,也用这种类铂钢制作,透镜不会因热胀冷缩而从框中掉下来。由67.5%镍、16%铁、15%铬、1.5%锰组成的合金,具有很大的电阻,用来制造各种变阻器与电热器。含镍成分较高的铜镍合金,不易腐蚀。下面简单介绍镍在7个具体领域里的应用。

(1) 耐热合金:镍与铁、钴、铬、锰等能形成固溶体合金,具有高熔点,耐海水侵蚀及高温氧化,断裂强度大,易机械加工等优点,可用于制作燃气涡轮机。

(2) 磁性材料:镍具有最大的磁导率($>600 \mu\text{m}$),是最佳软磁材料。而将镍与铝、钴制成的合金,磁性就变得更增强了。这种合金受到电磁铁吸引时,不仅自己会被吸过去,而且在它下面吊了比它重60倍的东西,也不会掉下来。因此,可以用来制造电磁起重机。

此外,镍还能与很多金属一起得到性能优异的磁性材料。如坡莫 $\text{Ni}-\text{Fe}$ 及 $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Si}$ 合金是典型高导磁材料,而 $\text{Al}-\text{Ni}-\text{Fe}-\text{Co}$ 合金,还可作永磁(硬)性材料。又如 $\text{Co}-\text{Ni}-\text{P}$ 合金是高密度磁性记录材料的薄膜基体,其机械强度大、韧性高及易加工等。 $\text{Co}-\text{Ni}$ 合金膜记录磁带日益广泛应用于信息工程。 $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Co}$ 合金是一种非晶态磁材料,应用于磁头及变压器。

(3) 电子及电气材料:镍可制作各种传感器。锰康铜($58\text{Cu}_{41}\text{NiMn}$)或康铜($60\text{Cu}_{40}\text{Ni}$)可制作应变器的电阻, NiO 或镍可用作还原气氛中的传感器或光盘存储器, $\text{Ni}(\text{OH})_x$ 用作光电显示材料;镍则易于发射电流,广泛用作电子管阴极。此外镍还广泛用于可充电的高能电池,如 $\text{Ni}-\text{Cd}$ 、 $\text{Zn}-\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}-\text{Ni}$ 及 $\text{Ni}-\text{H}_2$ 电池等。

(4) 催化:应用于有机物的氢化、氢解、异构化、HC类的重整及脱硫等过程,还应用于气相氧化剂(AN、丙烯醛等)的催化。由于镍较铂族金属便宜且不易毒化,故常代替其作为

催化剂。在重整的过程中,铂族金属却无法替代镍。

(5) 储氢金属: LaNi_5 、 LaCo_5 及 CeCo_5 等均是良好的储氢材料,特点是低温可吸附大量的氢,稍升温降压又可释出,其结构与稀土储氢材料 CaCu_5 相似,其中 LaNi_5 较便宜。在 LaNi_5 的六方晶体胞中含有 1 个 LaNi_5 , 晶胞体积为 $9.0 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ 。晶胞中有 3 个八面体空隙,6 个四面体空隙,被吸附的氢以原子状态存在于这些空隙中,若空隙全被氢原子占据,则组成 LaNi_5H_9 , 若只有一半被占据,则为 $\text{LaNi}_5\text{H}_{4.5}$, 此时合金密度为 $8.3 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 比标准状态下氢的密度 ($8.9 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 约大一千倍,可见在低压 (大于 $4 \times 10^5 \text{ kPa}$) 下储运氢气安全又经济。

(6) 形态记忆合金: 如钛镍系合金具有“记忆”的本领,而且记忆力很强,经过相当长的时间,重复上千万次都准确无误。它的“记忆”本领就是记住它原来的形状,所以人们称它为“形状记忆合金”。原来这种合金有一个特性转变温度,在转变温度之上,它具有一种组织结构,而在转变温度之下,它又有另一种组织结构。结构不同,性能也就不同。钛镍合金在加热及冷却循环中,具有双向性反复记忆原形特性,加之耐蚀性强,故广泛用于喷气机的油压控制,以及各种油管连接器及海底油田的油管接头、电缆连接器等。此外,在家电方面也获得广泛应用,如微波炉加热器中的循环振动结构,电流过热感测器,烘衣机、电烤箱及医疗器械等中的热风装置开关等。

(7) 颜料及染料: 由 TiO_2 、 NiO 及 Sb_2O_3 的混合物在 800°C 煅烧而成的黄橙色颜料,是由于镍可任意地在阳离子节点上取代钛,形成缺陷晶体结构而引起上色作用,其中铈镍酸的形成,可使颜色由黄向橙黄转变。这种颜料覆盖力强,着色力差,故不易被其他物料污染;又由于具有金红石或尖晶石结构,故化学性能很稳定,能抗酸碱,耐光照,耐热达 400°C 。

镍、钴铝酸盐固熔体组成的蓝色颜料,亦具有尖晶石结构;其组成为 NiAl_2O_4 15%~20%,余为 CoAlO_4 。由 NiO 逐渐取代 $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$ 组成的蓝色颜料中的 ZnO , 可使色彩逐渐由蓝向绿转变,最终可得到光泽很好的绿色颜料。由 $\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3$ 及 NiP_2O_7 组成的磷酸镍颜料具有鲜黄色彩,如其中镍含量增加,则色彩渐变为暗黄绿色。镍的联胺甲醛络合物则呈鲜艳的黄绿色,是特别适用于毛呢织品的染料。

1.2.1 镍的制备

镍的制备方法可分为以下几种:

(1) 电解法。将富集的硫化物矿焙烧成氧化物,用炭还原成粗镍,再经电解得纯金属镍。

(2) 羰基化法。将镍的硫化物矿与一氧化碳作用生成四羰基镍,加热后分解,得到纯度很高的金属镍。

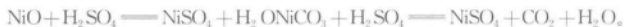
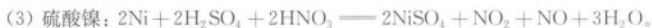
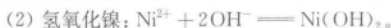
(3) 氢气还原法。用氢气还原氧化镍,可得金属镍。

(4) 在鼓风炉中混入氧置换硫,加热镍矿可得到镍的氧化物。而此种氧化物再与铁反应过的酸液进行作用就能得到镍金属。

(5) 矿石经煅烧成氧化物后,再用水煤气或炭还原得到镍。

1.2.2 镍的化合物

1) 镍(II)的化合物



2) 镍(III)的化合物

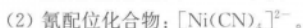
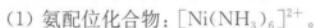
(1) 氧化高镍。



(2) 氢氧化高镍。



3) 镍的配位化合物(简称配合物)



(4) 羰基配位化合物。



镍的盐类大都是绿色的,镍的氢氧化物 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为棕黑色,属于强碱。镍的氧化物有 NiO 和 Ni_2O_3 ,氧化镍呈灰黑色,常用于制造铁镍碱性蓄电池。二价镍离子常用丁二酮肟来鉴定,在碱性溶液中,镍离子(Ni^{2+})能与丁二酮肟(Dimethylglyoxime)生成鲜红色沉淀($\text{Ni}(\text{dmgH})_2$),三价镍盐为氧化剂。

镍在日常生活用品中也占有十分重要的地位,服装服饰中的金属配饰,如纽扣、拉链、铆钉、金属耳环、项链、戒指等都是由镍的合金制成的。有些人对镍会产生过敏反应,如果长期接触含镍的饰品,就会对皮肤产生严重的刺激。因此,镍的释放一直受到 EC 的限制。对长期接触皮肤的镀金或非镀金产品,其每周排放的数量不超过 $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。而穿环用的金属底部组件如耳环杆,其每周排放量不能超过 $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。含镍丰富的食物有巧克力、果仁、干豆和谷类。膳食中的镍经肠道铁运转系统通过肠黏膜,吸收与运转过程尚不清楚,镍的吸收率约 3%~10%,奶、咖啡、茶、橘子汁、维生素 C 等使吸收率下降。在铁缺乏或怀孕

和哺乳时吸收率可增加。吸收入血的镍通过血清中主要配体白蛋白运送到全身。镍也与血清中的 L-组氨酸和 α -巨球蛋白相结合。吸收入血的镍 60% 由尿排出,汗液中镍的含量较高,胆汁也可排出不少的镍。在某些环境中存在羰基镍,它是无色透明液体,沸点 43°C ,可以蒸气形式由呼吸系统迅速吸入,皮肤也可少量吸收,羰基镍进入体内后约 $1/3$ 在 6 h 内由呼气排出,其余通过肺泡吸收入血,最后由尿排出。羰基镍吸入后 24 h 体内仅留 17%,6 天内全部排出。

在较高等动物与人的体内,镍的生化功能尚未了解。但体外实验、动物实验和临床观察提供了有价值的结果。

(1) 体外实验显示了镍硫胺素焦磷酸(辅羧酶)、磷酸吡哆醛、吡啶、蛋白质和肽的亲合力,并证明镍也与 RNA 和 DNA 结合。

(2) 镍缺乏时肝内 6 种脱氢酶减少,包括葡萄糖-6-磷酸脱氢酶、乳酸脱氢酶、异柠檬酸脱氢酶、苹果酸脱氢酶和谷氨酸脱氢酶。这些酶参与生成 NADH、无氧糖酵解、三羧循环和由氨基酸释放氮。而且镍缺乏时显示肝细胞和线粒体结构有变化,特别是内网质不规整,线粒体氧化功能降低。

(3) 贫血病人血镍含量减少,而且铁吸收减少,镍有刺激造血功能的作用,人和动物补充镍后红细胞、血红素及白细胞增加。

由于膳食中每日摄入镍 $70\sim 260\text{ }\mu\text{g/d}$,人的需要量是根据动物实验结果推算的,可能需要量为 $25\sim 35\text{ }\mu\text{g/d}$ 。每天摄入可溶性镍 250 mg 会引起中毒。有些人比较敏感,摄入 600 μg 即可引起中毒。依据动物实验,慢性超量摄取或超量暴露,可导致心肌、脑、肺、肝和肾退行性变。动物实验显示缺乏镍会出现生长缓慢,生殖能力减弱等现象。

1.3 镍矿资源

1.3.1 世界镍资源分布

已知镍在地球中含量约为 3%,仅次于铁、氧、硅、镁居于第 5 位,但其在地壳中的含量仅 0.008%,居已知元素的第 24 位。镍的原生矿物为橄榄石和硫化镍矿,前者经过风化富集成硅酸镍矿、镍蛇纹石红土矿,统称为氧化镍矿;此外,还有极少量的砷化镍矿以及储存于深海底部的含镍锰结核。目前世界上开采的镍矿有硫化矿和氧化矿。硫化矿中最主要的镍矿物为镍黄铁矿 $[(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8]$ 和含镍磁黄铁矿 $[(\text{Ni},\text{Fe})_7\text{S}_9]$,通常伴生有黄铜矿 (CuFeS_2) 。此外硫化镍矿物常伴生不同数量的钴、金、银和铂族金属。氧化矿中的镍矿物主要为含水镍镁硅酸盐 $[(\text{Ni},\text{Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$,一般都含有钴,但几乎不含铜和铂族金属。

全球已探明的镍矿储量约 230 亿吨,平均含矿量为 0.97%,镍总量大约为 2.2 亿吨,其中硫化镍矿储量约为 105 亿吨,平均等级为 0.58%,镍含量约为 6 200 万吨,约占镍矿总资源量的 28%;红土镍矿约为 126 亿吨,平均等级为 1.28%,镍矿含量约为 1.6 亿吨,约占镍矿总资源量的 72%。红土镍矿分为两大类,即高温冶金和水冶。约有 40 亿吨红土镍矿适于高温冶

炼,平均纯度为 1.55%,含量约为 6 200 万吨,约占红土镍矿总数的 38%;约有 86 亿吨的红土镍矿适于水冶,平均纯度为 1.15%,含量约为 9 900 万吨,占红土镍矿总数的 62%。全球镍矿储量分布如表 1.3.1 所示。

表 1.3.1 已证实的镍矿储量分布(不包括中国)

矿 床	洲 别	地 区 国 家
红土矿(60.6%)	美洲(11.3%)	北美洲
		中美洲
		南美洲
	大洋洲及亚洲(43.6%)	新喀里多尼亚
		菲律宾及印尼
	欧洲(5.7%)	俄罗斯及其他

2004 年全球镍矿总产量为 128 万吨,电子镍矿产量为 127 万吨,约有 60% 的镍矿产量来源于硫化镍矿石,25% 源自高温冶炼的红土镍矿石,剩余 15% 为水冶红土镍矿石。

古巴的镍资源十分丰富,储量为 1 800 万吨,居世界第一。镍矿床主要分布在该国奥尔金省北部约 150 km 长的山区,那里有极丰富的红土矿层。矿层中不但含镍,同时钴、铬、铝、锰、铁的含量也较高。目前,古巴主要开采镍钴矿,其特点是含量均匀而且品位较高,富矿含镍 1.3%,一般矿石含镍也达 1%;另外矿层靠近地面,具有露天开采的优越条件。古巴是世界上最大的镍生产国和出口国之一,其他矿产镍矿主要产自俄罗斯、加拿大、澳大利亚、印度尼西亚、新喀里多尼亚等国家和地区。日本是电子镍矿的最大出产国,同时也是矿产镍矿的最大进口国和电子镍矿的最大消费国,印度尼西亚和新喀里多尼亚都是镍矿出口大国。

1.3.2 国内镍资源分布

我国已探明的镍矿点有 100 余处,储量为 800 万吨,储量基础为 1 000 万吨,其中硫化镍矿占总储量的 87%,氧化镍矿占 13%,在世界上占第 9 位,分布于 18 个省(区)。其中以甘肃省为主,保有储量占全国的 61.9%,新疆、吉林、四川等省(区)次之。甘肃金川镍矿规模仅次于加拿大的萨德伯里镍矿,为世界第二大镍矿。金川镍矿则由于镍金属储量集中,有价稀贵元素多等特点,成为世界同类矿床中罕见的、高品级的硫化镍矿床。镍矿矿床类型主要为岩浆熔离矿床和风化壳硅酸盐镍矿床两个大类。前者分岩浆就地熔离矿床与岩浆深部熔离贯入矿床两个亚类;后者以云南墨江镍矿为代表。甘肃白家嘴子镍矿即属深部熔离复式贯入矿床一类。从成矿时代分析,从前寒武纪到新生代皆有镍矿产出。岩浆型镍矿主要产于前寒武纪和晚古生代,早古生代、中生代也有镍矿产出。风化壳型镍矿则形成于新生代。

2004 年,我国分别生产了 6.33 万吨矿产镍和 7.5 万吨电子镍,其中甘肃金川集团有限公司(简称金川公司)生产了 6.5 万吨电子镍,约占总数的 87%,吉林吉恩镍业股份有限公司(简称吉恩公司)出产 5 000 吨电子镍,其他镍矿公司生产了 5 000 吨电子镍。

1.3.3 镍矿消耗水平

镍的消耗相对比较单一,主要集中在不锈钢、合金钢、电镀、电池、催化、军工等领域,其中不锈钢行业耗镍量最大,约占整个镍消耗的60%~70%。

自2008年到2011年,世界镍消耗量从129.8万吨增加至156.2万吨,年均递增6.4%,世界镍消耗的67%集中在亚洲。从2005年开始中国取代日本成为世界镍消耗第一大国,2008—2011年以来中国的镍消耗量逐年递增。

从消耗结构看,2011年不锈钢行业镍消耗量占世界镍消耗量的65%,有色合金行业占11%,其次分别是电镀9%、电池5%,详见图1.3.1。2011年中国原生镍产量达到44.4万吨,实际消耗量近60万吨,表观消耗量为69.1万吨。

全球镍矿供求基本处于动态平衡状态,2004年全球镍矿产量约为128万吨。2004年主要镍矿需求方为日本,需求量约为18.6万吨;美国约为15万吨,中国大陆为14万吨,韩国12万吨,德国11万吨,中国台湾约10万吨。日本是电子镍矿的最大消耗国。全球镍矿的生产增长指数约为3.3%,产量将达到1300万吨,而需求增长指数约为4.1%,消耗总量将上升至1310万吨。镍矿需求量2005年约有1.6万吨。镍矿主要消耗在冶金业,约占需求总量的80%,其中不锈钢产业消耗65%,其余为电镀和电池制造及航天材料等。过去20年间不锈钢产业发展迅速。1980年全球不锈钢总产量为643.5万吨,到2004年已增长到2300万吨,预计2020年全球最大不锈钢生产商的年产量将上升到1000万吨。中国的不锈钢产业突飞猛进,2001年我国不锈钢产量为75万吨左右,到2003年不锈钢产量增至136万吨,而2004年已上升到236万吨。随着非钢行业的不断发展,2001年耗镍量约3万吨,其中电镀及镍网行业耗镍最大,约为2万吨,电池行业5000吨,催化行业1500吨,军工行业2000吨,其他行业1500吨,使全国镍的消耗量达到7.5万吨左右,消耗量迅猛增长。

我国镍的消耗按市场细分原则和区域划分成五大市场区域:①以上海为中心的华东市场,包括江、浙、沪、皖三省一市。在此区域内有全国主要的金属期货交易所和长江、华通两个现货市场。目前该区域内年消耗镍3万吨左右。宝钢集团所属上钢一厂、三厂、五厂共计有150万吨的不锈钢产能陆续形成,镍的潜在消耗惊人。150万吨产能估计含镍不锈钢为100~120万吨,理论推算耗镍量为8~10万吨,考虑其使用废钢因素,不锈钢增加的产能至少要消耗5万吨原镍,再加上电镀、合金、镍网、铸造等行业的镍消耗,使该区域对镍的需求逐渐达到8万吨。②以太钢为重点的华北市场,包括太原、天津、北京三地。该区域镍的消耗量约2.8万吨,有80%集中在太原钢铁公司。太钢也逐渐将形成100万吨不锈钢生产能力,届时原镍消耗预计达到5.2万吨左右,从而使华北市场镍的消耗量达到5.6万吨水平,是一个极为重要的区域,而且该区域对钴、铂族金属的需求量也较大。③以电镀为重点的珠江三角洲及周边市场,该区域经济发达,镍的年消耗量在6000~8000吨,但在今后相当一

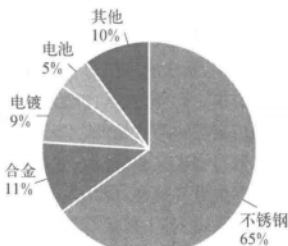


图 1.3.1 2011 年全球镍消耗结构

段时期内成长潜力不大。④以沈阳为中心的东北市场,主要是冶金、军工、电池行业,年消耗镍约 6 000 吨。随着宝钢、太钢不锈钢计划的实施,东北地区的不锈钢生产会逐步萎缩,优势将集中在高温合金和军工钢方面,消耗量呈递减趋势。⑤以重庆为重点的西南市场,包括云、贵、川三省,主要是冶金、电镀行业,年消耗镍量约 4 000 吨。重庆市把汽车、摩托车作为支柱产业来规划和发展,电镀用镍呈增长趋势,西南市场对镍的需求逐渐会达到 5 000 吨/年的水平。

我国镍工业起步于 1953 年。在金川镍矿被发现前,中国一直被外国视为“贫镍国”,一些国家也趁机对我国实行镍封锁,以此制约我国现代工业的发展。50 年代初,上海冶炼厂、沈阳冶炼厂、重庆冶炼厂等主要在铜电解液中和处理杂铜的过程中提取镍金属,以满足国家对镍的需求。此外,也从古巴进口的氧化镍中制取镍金属。我国使用国内矿产原料提取镍是从四川会理镍矿开始的。1959 年,四川会理镍矿投入生产。1963 年和 1964 年,金川镍矿和吉林磐石镍矿又相继投入生产。特别是金川镍矿的发现和建成投产,不但使我国的镍资源储量跃居世界前列,而且大大提高了我国国产镍的产量,为我国现代工业的发展奠定了基础。特别是进入 21 世纪以来,金川公司不断加大对矿山的投入,利用新的探矿、找矿方法,在自有矿山的深部和外围进一步勘探,仅 2001 年就在龙首矿深部发现一处中型矿体,含镍、铜金属量分别达到 6 万多吨和 3 万多吨。

截至 2003 年,全国精镍的年生产能力约 6.8 万吨,其中,金川公司 6 万吨,成都电冶厂 5 000 吨,重庆冶炼厂 1 500 吨,新疆阜康冶炼厂 2 000 吨。但实际产量达不到,只有 6.2 万吨(不包括镍盐含镍量),原料不足是制约产量达标的最主要因素。值得一提的是我国最大的镍生产企业金川公司近几年经过技术改造和资源控制战略的实施,生产能力大为提高。据相关统计,2006 年,全年中国镍累计产量为 111 280.01 吨,与 2005 年同期相比增长了 22.07%;2007 年,中国镍累计产量为 115 772.10 吨,与 2006 年同期相比增长了 8.51%;2008 年前 10 个月,中国镍累计产量为 112 209.99 吨,与 2007 年同期相比增长了 8.99%。2010 年中国镍消耗量达到 40 万吨/年,中国有可能成为世界最大的镍消耗国。

2012 年 10 月 5 日,中国新疆维吾尔自治区地矿部门和矿产企业经 4 年勘查,在新疆若羌县发现百万吨级特大型镍矿,已探得镍金属资源量 128 万吨。

据《2013—2017 年中国金属镍行业全景调研及投资前景预测报告》资料显示,中国和美国为最大的镍消耗国。当时 Higo 称,2013 年中国镍生铁产量将增至 35 万吨。镍生铁为低级铁矿石的替代品。中国不锈钢生产商镍生铁使用量增加将抑制其对镍的风险偏好,拖累镍价。他表示,中国需求将增长 8.5% 至 83 万吨,而包括生铁在内的产量将增长 10% 至 54 万吨。中国需求占全球总量的 47%。

截至 2013 年 5 月 23 日,中国库存 180 024 吨。2013 年全球不锈钢产量自 1 月增长 1.7% 至 3 650 万吨。中国产量增长 3.7% 至 1 680 万吨。根据国际不锈钢论坛信息,亚洲不锈钢产量占全球总量的 70%。

中国镍供给由两个部分组成,一部分是新产镍精矿供应,这部分占镍总供给量的 72.9%,另一部分来自再生镍占 27.1%,随着经济建设和钢铁工业的发展,镍的需求量不断增加。南非的 Nkomati 镍矿,位于南非共和国东部 Mpumalanga 地区,距离约翰内斯堡

300 km处,1997年投产,为南非的第一座镍矿,分为两个矿床:高含量矿、低含量矿。高含量矿送至 Rustenburg 冶炼厂进行冶炼,低含量矿送至博斯瓦纳和津巴布韦进行冶炼。2007年进行扩产可行性研究,2009年第三季度投产,通过配套的增产项目,其开采周期将延续至2027年,并将逐步改为露天开采。

中国镍行业在不断发展的同时,也存在一些问题,如镍矿中高品位和露采比例较小,选矿一般采用弱酸或弱碱介质浮选工艺,选矿能力为430万吨/年;中国镍冶炼除几家大型企业以外普遍采用火法的选钽熔炼技术,精炼镍主要采用硫化镍阳极隔膜电解和硫酸选择性浸出一电积工艺,开采和冶炼的技术正在快速提高。