

一种纳米镍包铝粉及其制备方法

申请号：[200710098870.7](#)

申请日：2007-04-28

申请(专利权)人 [北京有色金属研究总院](#)
地址 100088北京市新街口外大街2号
发明(设计)人 [高愈尊](#)
主分类号 [B22F1/02\(2006.01\)I](#)
分类号 [B22F1/02\(2006.01\)I](#)
公开(公告)号 101041180A
公开(公告)日 2007-09-26
专利代理机构 [北京众合诚成知识产权代理有限公司](#)
代理人 [胡长远](#)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B22F 1/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710098870.7

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100496814C

[22] 申请日 2007.4.28

[21] 申请号 200710098870.7

[73] 专利权人 北京有色金属研究总院

地址 100088 北京市新街口外大街 2 号

[72] 发明人 高愈尊

[56] 参考文献

CN1426865A 2003.7.2

CN1436623A 2003.8.20

JP59-162206A 1984.9.13

Reactive sintering of electroless nickel -
plated aluminum powders. S. C. Hanyaloglu, B.
Aksakal, I. J. McColm. Materials characterization,
Vol. 47. 2001

核壳结构纳米 Ni/Al 复合粉末的制备. 程
志鹏, 杨毅, 刘小娣, 杨永林, 李凤生. 纳米科
技, 第 2006 年第 4 期. 2006

化学镀法制备镍包铝粉. 熊晓东, 田彦
文, 翟秀静, 翟玉春. 中国有色金属学报, 第 6
卷第 4 期. 1996

审查员 屠怡范

[74] 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有
限公司

代理人 胡长远

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种纳米镍包铝粉的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种纳米镍包铝粉及其制备方法。即在球形铝粉的表面上包覆一层纳米镍。其制备方法为以镍盐和球形铝粉为原料,用硼氢化物加水合肼为还原剂,把镍盐水溶液倒入盛有还原剂水溶液浸泡的球形铝粉容器中,快速搅拌,直到镍盐水溶液变为无色时就生成了纳米镍包铝粉。当停止搅拌时,纳米镍包铝粉迅速沉底后,倾弃水溶液上部多余的纳米镍粉。多次水洗,静置澄清,倾弃上清液。最后经过滤,并在流动氩气氛中烘干后制得分散性良好的纳米镍包铝粉。本发明纳米镍包铝粉燃烧效率高,释放的能量大。本发明制备方法生产工艺简单,易于操作,可进行大规模生产,并且可控制纳米镍层的厚度。

1、一种纳米镍包铝粉的制备方法, 包括如下步骤:

(1)、将镍盐配成 $0.02\sim 0.1\text{mol/l}$ 的水溶液, 再加入分散剂, 搅拌使其溶解, 得到溶液 I, 其中镍盐中镍的量与分散剂的摩尔数量比为 $1:0.1\sim 0.5$;

(2)、把粒度为 $10\sim 30$ 微米的球形铝粉浸泡入浓度为 $0.02\sim 0.05\text{mol/l}$ 的氢氧化钠水溶液中, 搅拌 $10\sim 60$ 分钟; 然后加入还原剂, 搅拌均匀, 得溶液 II, 其中镍盐镍的量与还原剂的摩尔数量比为 $1:1.0\sim 1.5$; 所述的还原剂为硼氢化钾和水合肼, 其中硼氢化钾与水合肼之间的摩尔数量比为 $1:0.1\sim 0.3$;

(3)、把溶液 I 加入到溶液 II 中, 搅拌 $30\sim 60$ 分钟; 反应后产生沉淀物, 然后静置, 去掉上清液, 留下沉淀物;

(4)、用纯水清洗步骤 (3) 所得沉淀物 $3\sim 6$ 次, 然后过滤;

(5)、将过滤所得沉淀物在流动氩气氛下于 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 干燥处理 $10\sim 20$ 小时, 即得纳米镍包铝粉。

2、按照权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于其所述的镍盐为硫酸镍、氯化镍或硝酸镍。

3、按照权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于其所述的水为离子交换纯水或蒸馏水。

4、按照权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于其所述的分散剂为聚乙烯醇、聚乙二醇辛基苯基醚或聚氧乙烯烷基醚。

一种纳米镍包铝粉的制备方法

技术领域

本发明涉及一种纳米镍包铝粉及其制备方法。

背景技术

球形铝粉在冶金化工、燃料、炸药、脱氧剂、农药等方面都有广泛的用途。球形铝粉在固体燃料推进剂中广泛的用作含能燃料。但是在固体燃料推进剂中加入球形铝粉、氧化剂和助燃剂，往往燃烧不完全，燃烧后的残渣中还有部分活性铝，主要是由于在球形铝粉表面上形成的一薄层致密的氧化铝层对燃烧具有不利的影响，造成其燃烧效率低。

纳米镍粉是指颗粒度小于 100 纳米的镍粉。纳米镍粉的颗粒尺寸小，其比表面大，化学活性强。在炸药中加入纳米镍粉可以提高炸药的威力；在固体燃料推进剂中加入纳米镍粉可以提高燃烧效率和释放出更高的能量。

球形铝粉一般采用喷雾法制备，这样可以把球形铝粉的粒度控制在一定的范围内。纳米镍粉的制备方法有多种，如真空蒸发法、金属有机化合物热分解法、化学气相沉积法、化学置换还原法等。其中化学置换还原法可在常温常压下进行；此外，也可用水热法加压氢还原的办法来制备纳米镍粉。周辉等申请了名称为“一种制备纳米金属镍粉的方法”（专利号为 ZL01144702.8）的专利，提供了利用化学置换还原法制备纳米镍粉的方法。

去掉球形铝粉表面的氧化铝层是提高球形铝粉的燃烧效率的一种有效途径，其次在球形铝粉中加入纳米镍粉也可以提高其燃烧效率并可以释放出更高的能量。

发明内容

为解决上述问题，本发明的目的在于提供一种在球形铝粉表面包覆一层纳米镍粉的纳米镍包铝粉。本发明燃烧效率高，能量大。

本发明的另一目的是提供一种工艺简单、易操作的纳米镍包铝粉制备方法。

为实现上述目的，本发明通过以下技术方案实现：

本发明的一种纳米镍包铝粉，是在球形铝粉的表面包覆一层纳米镍粉。

上述纳米镍包铝粉, 通过以下制备方法得到:

以镍盐和球形铝粉为原料, 以硼氢化物加水合肼为还原剂, 用纯水溶解镍盐, 加入分散剂搅拌均匀得镍盐的水溶液; 将还原剂溶解在纯水中, 纯水的量应足以浸泡球形铝粉, 再将球形铝粉浸泡在还原剂的水溶液中; 将镍盐的水溶液倒入盛有还原剂浸泡球形铝粉的容器中, 持续地搅拌, 还原反应完成后继续搅拌; 停止搅拌后, 静置澄清, 去掉上清液, 留下沉淀物; 用纯水洗涤沉淀 3~6 次后过滤; 然后在流动的氩气氛下干燥, 即得本发明纳米镍包铝粉。

上述纳米镍包铝粉的制备方法, 包括如下步骤:

(1)、将镍盐配成 $0.02\sim0.1\text{mol/l}$ 的水溶液, 再加入分散剂, 搅拌使其溶解, 得到溶液 I, 其中镍盐中镍的量与分散剂的摩尔数量比为 $1:0.1\sim0.5$;

(2)、把粒度为 $10\sim30$ 微米的球形铝粉浸泡入浓度为 $0.02\sim0.05\text{mol/l}$ 的氢氧化钠水溶液中, 搅拌 $10\sim60$ 分钟; 然后加入还原剂, 搅拌均匀, 得溶液 II, 其中镍盐中镍的量与还原剂的摩尔数量比为 $1:1.0\sim1.5$;

(3)、把溶液 I 加入到溶液 II 中, 搅拌 $30\sim60$ 分钟; 反应后产生沉淀物, 然后静置, 去掉上清液, 留下沉淀物;

(4)、用纯水清洗步骤 (3) 所得沉淀物 $3\sim6$ 次, 然后过滤;

(5)、将过滤所得沉淀物在流动氩气氛下于 $80\sim120^\circ\text{C}$ 干燥处理 $10\sim20$ 小时, 即得纳米镍包铝粉。

上述制备方法中所述的镍盐为硫酸镍、氯化镍或硝酸镍等之一种。

上述制备方法中所述的水为离子交换纯水、蒸馏水等之一种。

上述制备方法中所述的分散剂为聚乙烯醇、聚乙二醇辛基苯基醚或聚氧乙烯烷基醚等之一种。

上述制备方法中所述的还原剂为硼氢化钾或硼氢化钠+水合肼, 还原剂水溶液的浓度为 $0.1\sim0.5\text{mol/l}$; 其中硼氢化钾或硼氢化钠与水合肼的摩尔数量比为 $1:0.1\sim0.3$ 。

上述制备方法中所述的球形铝粉的颗粒度为 $10\sim30$ 微米。

本发明中所述的纳米镍粉可用化学置换还原法制备, 具体方法可参见专利“一种制备纳米金属镍粉的方法”(专利号为 ZL01144702.8), 其所制得的纳米镍粉的颗粒度为 $20\sim30$ 纳米 (见图 1)。

本发明制备方法步骤(2)中在用还原剂浸泡球形铝粉之前,先用氢氧化钠水溶液浸泡球形铝粉的目的是去除球形铝粉表面的氧化铝。

本发明制备方法中还原反应的温度为 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

可采用不同的方法在球形铝粉的表面包覆一层纳米镍粉。制备纳米镍粉的工艺和包覆工艺可以分别进行,也可以同时进行。在球形铝粉的表面上包覆一层纳米镍粉即是纳米镍包铝粉。

本发明中纳米镍包铝粉中镍的重量比用化学分析法确定。如采用络合滴定法定量分析纳米镍包铝粉中镍元素的重量比。

用失重法确定纳米镍包铝粉产品在热处理前和在流动氩气氛中经过 120°C 24小时热处理以后的重量差来确定纳米镍包铝粉的水含量。

X光衍射分析采用APD-10 X光衍射仪,铜靶X光衍射,扫描速度为 $4^{\circ}/\text{分}$,用画出的衍射线形来确定相成分。用X光衍射仪检测纳米镍包铝粉的成分、相结构。

本发明中球形铝粉表面纳米镍包铝层的厚度、均匀性及纳米镍粉的粒度可用JEM-2000FX透射电子显微镜来观察,放大倍数 $\times 5\text{K}\sim 50\text{K}$ 。

用透射电子显微镜的能量色散X光谱(EDS能谱)可以检测镍包覆层的成分。

随着球形铝粉表面所包覆的纳米镍层逐渐增厚,其颜色逐渐由浅灰变为深灰色。

附图说明

图1. 纳米镍的透射电镜图像 $\times 50\text{K}$

图2. 纳米镍包铝粉的透射电镜图像 $\times 5\text{K}$

图3. 球形铝粉的透射电镜图像 $\times 5\text{K}$

图4. 纳米镍包铝粉表面层的EDS能谱

本发明的优点在于:(1)、本发明增加了球形铝粉的燃烧活性,燃烧效率高;(2)、本发明制备方法在水溶液中从镍盐中还原出纳米镍粉的过程与球形铝粉表面包覆纳米镍粉的过程同时进行,使还原和包覆一步完成;生成的纳米镍包覆层厚度比较均匀;(3)、本发明制备方法工艺流程简单,易于操作;(4)、本发明的制备方法还可以回收未包覆上的纳米镍粉,避免造成资源浪费和环境污染。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明做进一步说明,但是不对本发明构成任何限制。

实施例 1

纳米镍包铝粉的制备, 按照如下步骤进行:

(1)、将 130 克硫酸镍(市售, 分析纯, 分子式 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 3 升纯水中, 并加入 10 克聚乙烯醇, 搅拌使其溶解, 得溶液 I;

(2)、把 500 克(牌号为 FLQT3) 球形铝粉(其电镜图像见图 3) 浸泡入浓度为 0.02 摩尔/升的 2 升氢氧化钠水溶液中; 搅拌 10~30 分钟以去除铝粉表面的氧化膜; 再把含有 15 克硼氢化钾的 200 毫升水溶液和 5 毫升水合肼倒入此容器中, 搅拌均匀, 得溶液 II;

(3)、把溶液 I 倒入溶液 II 中, 持续搅拌 30 分钟, 产生沉淀物;

(4)、停止搅拌, 静置, 倾弃上部水溶液, 留下沉淀物;

(5)、用纯水清洗沉淀物 5 次, 然后过滤;

(6)、将步骤(5)清洗过的沉淀物在流动氩气氛下于 120℃干燥处理 12 小时, 即得纳米镍包铝粉。

实施例 2

对实施例 1 制备的纳米镍包铝粉做化学成分分析。

定量分析采用络合滴定法。称取 1 克成分为 3wt% 镍含量的纳米镍包铝粉置于 250 毫升烧杯中, 加 1:1 分析纯 HCl 水溶液 20 毫升, 纳米镍包铝粉溶解后, 加纯水稀释至 200 毫升。取 20 毫升上述溶液, 调节 PH 值至 <6。溶液中加入少量氟化铵作铝离子掩蔽剂。加入几滴 3% 的二甲酚橙水溶液作指示剂。用 0.05M 的 EDTA (乙二胺四乙酸) 标准溶液来滴定此溶液中的镍。反应终点由红紫色变为黄色。可计算出溶液中的镍含量。结果表明镍在纳米镍包铝粉中所占的重量比为 2.94wt%。

实施例 3

按照通常的方法对实施例 1 制备的纳米镍包铝粉做透射电镜检测, 结果显示纳米镍层的厚度为 120 纳米(见图 2), 说明在球形铝粉表面包覆了一层纳米镍。

实施例 4

用透射电子显微镜的能量色散 X 光谱(EDS 能谱)检测实施例 1 所得的纳米镍包铝粉的镍包覆层的成分, 结果表明在纳米镍包铝粉表面上有一层镍(见图 4)。

实施例 5

纳米镍包铝粉与球形铝粉在推进剂中燃烧试验对比, 将实施例 1 中所得 FLQT3 纳米镍包铝粉与未包覆的 FLQT3 球形铝粉加入推进剂中进行燃烧试验, 测定其残渣中活性铝的含量, 结果前者两次燃烧试验后残渣中的活性铝含量分别为 0.34wt%和 0.46wt%, 而后者两次燃烧试验后残渣中的活性铝含量分别为 1.5wt%和 1.8wt%。以上试验说明纳米镍包铝粉燃烧更充分, 其残渣中的活性铝含量大幅度降低。

实施例 6、

将实施例 1 中的纳米镍包铝粉 (3wt%) 与未包覆的 FLQT3 球形铝粉在某型号发动机推进剂中进行对比试验。分别以上述球形铝粉和纳米镍包铝粉作燃料 (占总用料的 20wt%), 重铬酸钾作氧化剂 (占总用料的 80wt%), 按该发动机推进剂所需重量装料, 点火后, 可测定燃速及比冲等。

试验结果 (见表 1) 纳米镍包铝粉 (3wt%) 与未包覆的球形铝粉相比, 显著提高了某型号发动机推进剂的燃烧效率。

表 1. 某型号发动机推进剂试验结果

项目 试样	燃 速 (mm/s)	比冲 (N.s/Kg)
纳米镍包铝粉	6. 9	2149
未包覆的球形铝粉	6. 6	2075

注: 比冲的单位 N. s/Kg 是牛顿. 秒/千克, 与燃料燃烧时发出的能量有关。比冲越高则能量越大。

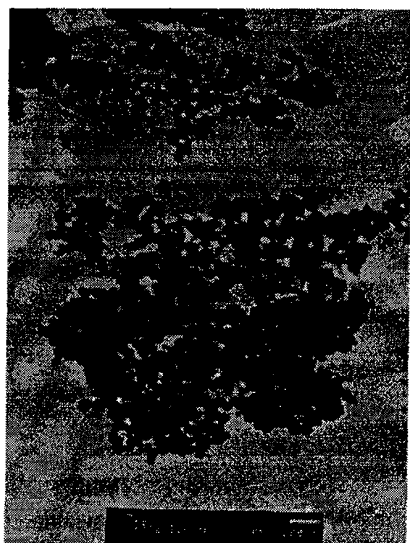


图 1

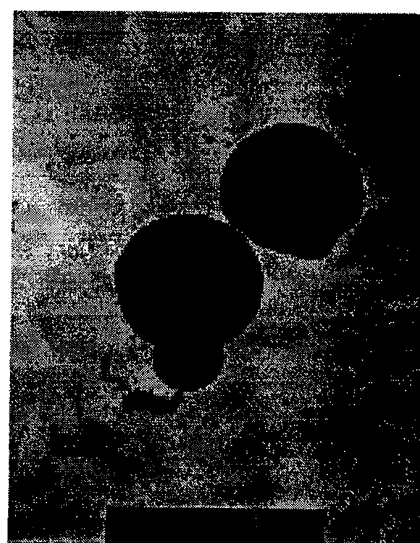


图 2



图 3.

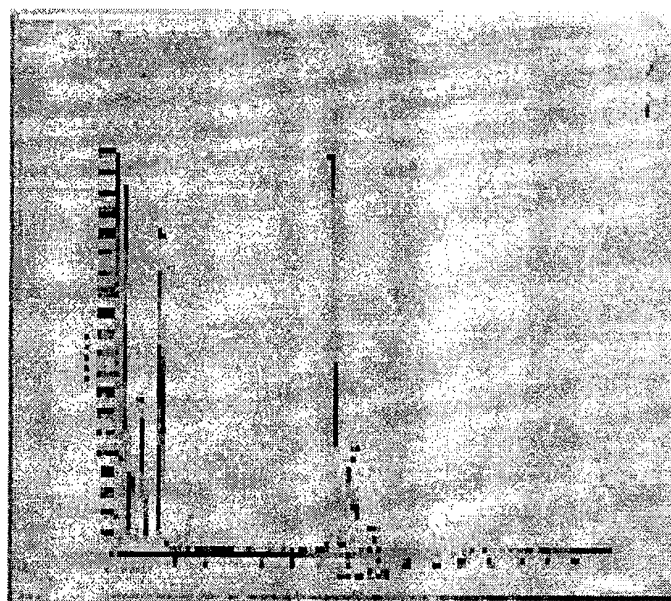


图 4.