

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 8 月 11 日 (11.08.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/124073 A1

- (51) 国际专利分类号:
B22F 9/06 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
B22F 1/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/071175
- (22) 国际申请日: 2016 年 1 月 18 日 (18.01.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510064436.1 2015 年 2 月 6 日 (06.02.2015) CN
- (71) 申请人: 南京大学 (NANJING UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (72) 发明人: 唐少龙 (TANG, Shaolong); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 黄海富 (HUANG, Haifu); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 雷成龙 (LEI, Chenlong); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 程振之 (CHEN, Zhenzhi); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093

(CN)。 都有为 (DU, Youwei); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

- (74) 代理人: 南京瑞弘专利商标事务所 (普通合伙) (NANJING RUIHONG PATENT & TRADEMARK OFFICE (ORDINARY PARTNERSHIP)); 中国江苏省南京市太平门街 1 号 304 室, Jiangsu 210016 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING MICROMETER AND NANOMETER COMPOSITE METALLIC SPHERICAL POWDER HAVING CORE-SHELL STRUCTURE

(54) 发明名称: 核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法

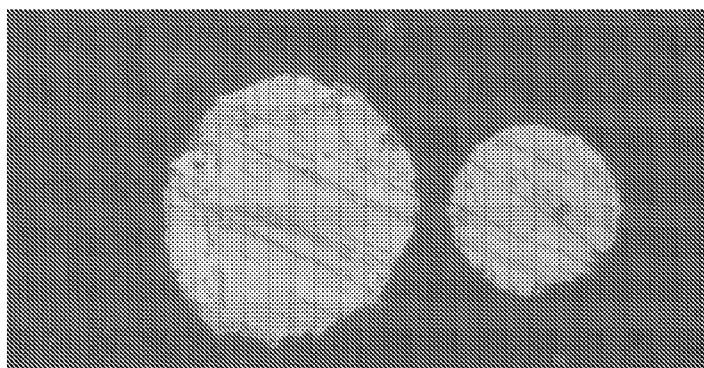


图2

(57) Abstract: A method for preparing micrometer and nanometer composite metallic spherical powder having a core-shell structure, comprising the following steps: (1) preparing a composite metallic powder precursor; (2) preparing the powder uniformly mixed with the composite metallic powder precursor and carbon material powder or ceramic material powder; (3) melting one of the metals in the composite metallic precursor via a heat treatment at high temperature, and forming a composite metallic ball having the core-shell structure after solidification; (4) removing the carbon material powder or the ceramic material powder to obtain the micrometer and the nanometer composite metallic spherical powder having the core-shell structure.

(57) 摘要: 一种核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法, 包括步骤: (1) 准备复合金属粉末前驱物; (2) 准备的复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末的均匀混合粉末; (3) 高温热处理使复合金属前驱物中一种以上的金属熔融, 凝固后形成核壳结构复合金属球; (4) 除掉碳材料粉末或陶瓷材料粉末获得核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末。



WO 2016/124073 A1



CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,
TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法

技术领域

本发明涉及适用于在粉末冶金、导电浆料、硬质合金、磁性材料、传感、光学、催化等领域的广泛应用。

背景技术

核壳结构金属粒子是由两种或两种以上不同性质的金属组成的复合粒子，一般由中心的核体以及包覆在外部的壳层组成。与单一的金属粒子相比，核壳结构金属粒子具有独特的结构特性，它整合了内外两种材料的性质，并互相补充各自的不足，是近几年形貌决定性质的一个重要研究方向。由于核壳结构复合粒子的结构和组成能够进行设计和剪裁，因而具有许多不同于单组分粒子的独特的光、电、磁、力、催化等物理和化学性质，是构筑新型功能材料的重要组元。核壳结构复合粒子可通过化学或物理方法来制备，其构造策略有两种：一种是先成核，后包覆壳；另一种是一次性形成核壳结构。与以上合成策略相对应，化学法中的有两种常用的核壳结构的合成方法：连续还原法（先将一种金属盐还原形成“晶种”（也就是核），再利用一个类似于“晶种生长”的过程，使另一种金属的原子沉积附着在已形成的金属晶种表面，形成核壳结构）和共还原法（体系中同时存在两种金属盐前驱体，还原过程中氧化还原电势更高的金属物种首先沉积成核，而电势低的金属后还原，在其表面沉积成壳，从而形成核壳结构），这两种方法都可以合成核壳结构的双金属纳米粒子。化学法制备金属核壳结构一般是在液体中进行，液相化学还原是一个复杂的反应体系，涉及众多因素（温度、pH值、溶剂、金属前驱体、还原剂、络合剂/保护剂的种类及杂质离子等），任何因素的变化都对产物造成一定程度影响，如粒子的平均尺寸、形貌、分散度等，规模化生产控制难度大；另外，金属本身的固有属性会影响金属核壳结构复合粒子形成（尤其是微结构），比如，两种金属电极电势的相对高低，相图中两种金属的相对关系等。物理法中与以上合成策略相对应的有先成核，后包覆壳（如：高低温两步热处理固态反应法，Highly monodisperse core-shell particles created by solid-state reactions; Nature Materials, 10, 710 (2011)）和一次性形成核壳结构（如：雾化法，Formation of Immiscible Alloy powders with egg-type microstructure, Science

297, 990 (2002))。高低温两步热处理固态反应法是通过高温热处理形成核, 低温热处理时在高温析出的核上生长壳。这种核壳结构粒子分布在金属基体中, 这种方法只适用于一些特定的金属材料体系, 如AlLiSc合金。雾化法是通过将合金熔化, 雾化成微米液滴, 在冷却过程中, 合金液体会由单一液相转变成不互熔的两液相而分离, 由于表面能的差异, 获得核壳结构。专利申请号为201210395540.5的专利提供了一种通过雾化法制备银基包裹铜镍基合金的核壳结构复合粒子粉体的方法, 其步骤是将铜、镍、银各金属放入真空感应炉内的熔炼装置熔化; 将熔化的合金液体倾倒入受液斗, 在液体流入雾化室的瞬间, 喷射惰性气体, 冷却后可得核壳结构的铜镍银复合球形粉体。专利申请号为200810070976.0的专利提供了一种通过雾化法制备铜基合金包裹不锈钢的核壳结构复合粒子粉体的方法, 其步骤是将铜、铁铬各金属放入真空感应炉内的熔炼装置熔化; 将熔化的合金液体倾倒入受液斗, 在液体流入雾化室的瞬间, 喷射惰性气体, 冷却后可得核壳结构的铜/不锈钢复合球形粉体。但上述专利制备的核壳结构复合金属也存在一些问题: 1) 对复合金属材料系列有特定的限制, 需要复合金属在液相时高温相溶, 冷却过程中存在相分离为两不相溶的液相; 2) 制备金属核壳结构球形粉末的工艺, 比如温度和冷却速度都难以控制, 金属颗粒的冷却历史不一致; 3) 颗粒尺寸分布宽, 难制备颗粒尺寸小于20微米以下的核壳结构复合金属粉末。专利申请号CN201410462791.X公布了一种微米和纳米金属球形粉末的制造方法, 提出通过金属液滴/碳材料或陶瓷材料界面(即: 液/固界面)的方法制备微米、纳米金属球。其原理是用碳材料粉末或用陶瓷材料粉末充分隔开金属颗粒, 提供蓬松的分散环境, 利用金属液滴在碳材料或在陶瓷材料固体界面不润湿或低润湿、不扩散或少扩散的性质, 在液固界面液滴的界面张力和液气界面液滴表面张力同时作用下形成球形金属液滴, 冷却后获得微米和纳米金属球。这种方法让我们能有效控制液滴合金的保温时间和冷却速度, 通过设计合金成分和热处理工艺, 能制备高质量的核壳结构金属复合球形粉末。

发明内容

本发明的目的在于, 提供一种核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法, 通过将复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末混合, 使复合金属粉末前驱物被碳材料粉末或被陶瓷材料粉末隔开。在达到或高于复合金属前驱物中一种

或一种以上金属的熔点的某一温度保温，形成金属液滴/碳材料或陶瓷材料界面（即：液/固界面），利用金属液滴在碳材料或在陶瓷材料固体界面不润湿或低润湿、不扩散或少扩散的性质，在固液界面液滴的界面张力和液体的表面张力同时作用下，形成球形金属液滴；同时，利用复合金属前驱物熔化后液相不相溶或利用复合金属前驱物中部分金属熔化，熔化的金属与未熔化的固态物质不固溶、低固溶的特点，在表面能和两相的界面能同时作用下实现分层包覆，在冷却过程中获得核壳结构微米和纳米复合金属球。

本发明的技术方案是：核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法，包括如下步骤：（1）准备复合金属（此处金属所指为单质金属、合金或金属间化合物）粉末前驱物；（2）准备的复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末的均匀混合粉末；（3）高温热处理使复合金属前驱物中一种以上的金属熔融，凝固后形成核壳结构复合金属球；高温热处理温度至少达到所述复合金属前驱物中一种金属的熔融温度，尤其是温度在该金属熔点以上40℃到100℃的范围内；（4）除掉碳材料粉末或陶瓷材料粉末获得核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末。

具有核壳结构球形粉末的复合金属包括：1）液态时某一温度区间存在两种或两种以上不相溶液相的金属，包括：铁（或铁基合金）/铜（或铜基合金）、铁（或铁基合金）/银（或银基合金）、钴（或钴基合金）/银（或银基合金）、镍（或镍基合金）/银（或银基合金）、钨（或钨基合金）/铜（或铜基合金）、钨（或钨基合金）/银（或银基合金）、碳化钨/铜（或铜基合金）、碳化钨/银（或银基合金）、铁（或铁基合金）/铋（或铋基合金）、钴（或钴基合金）/铋（或铋基合金）等；2）两种或两种以上液态相溶，固态不固溶或低固溶，即在某一温度区间，存在液、固相共存的金属，包括：银（或银基合金）/铜（或铜基合金）、铝（或铝基合金）/硅（或硅基合金）、锡（或锡基合金）/铋（或铋基合金）、铜（或铜基合金）/铋（或铋基合金）、钴（或钴基合金）/铜（或铜基合金）、金（或金基合金）/铜（或铜基合金）等。

准备所述复合金属粉末前驱物原料包括：1）将两种或两种以上的金属粉末通过混合获得均匀的复合粉末；2）通过熔炼获得复合金属，破碎成复合金属粉末，3）快淬成条带后破碎成复合金属粉末；4）通过机械合金化获得的复合合金粉末；5）通过混合不同的金属氧化物或金属盐得到均匀的复合氧化物或金属盐，还原后获得均匀的

复合金属粉末；6) 通过电化学反应或其他方法包覆的复合金属粉末；7) 通过其他方法获得的复合金属粉末。

所述复合金属粉末前驱物尺寸小于10mm, 优选尺寸范围在50 nm~1 mm。

碳材料粉末为石墨、石墨烯、金刚石、碳粉或煤粉以及它们二种或二种以上的混合物；陶瓷材料粉末为碳化物陶瓷、硼化物陶瓷、氧化物陶瓷或氮化物陶瓷以及它们二种或二种以上的混合物。

准备复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末的均匀混合粉末的方法为下述之一，i) 采取机械方法均匀混合；ii) 在液体（如水、乙醇等）中搅拌均匀混合；iii) 通过分散剂辅助分散后，与碳材料粉末或陶瓷材料粉末混合，混合后干燥得到用碳材料或用陶瓷材料包覆的复合金属粉末前驱物的均匀的混合粉末。

用以上方式将两种或以上的金属氧化物或金属盐前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末混合，在还原气氛中（如氢气、氨气、一氧化碳、或它们的混合气体等）进行热处理，得到复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末的均匀混合粉末。

将所述复合金属粉末前驱物用碳材料粉末或陶瓷材料粉末隔开；复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末的质量比应满足所称量的复合金属粉末前驱物的总表面积小于所配比的碳材料粉末或陶瓷材料粉末的总表面积；所述碳材料粉末或陶瓷材料粉末可以是任意大小的尺寸，10纳米-100微米粒径的范围更好；碳材料粉末或陶瓷材料粉末的形貌可以是片状、球状、线状、管状或其他形状。

将混合均匀的复合金属粉末前驱物/碳材料或陶瓷材料混合粉末在真空或气氛（包括氢气、氮气、氩气和氨气等）中热处理，温度：至少达到所述复合金属前驱物中一种金属的熔融温度，优选的温度为高于该种金属熔点40~100 °C；保温时间：保证金属完全熔化，优选时间为4~10分钟，短时保温克服金属液滴与碳材料或陶瓷材料之间的相互扩散，保证金属液滴在碳材料或陶瓷材料界面的不润湿性或低润湿性；冷却方式：1) 快冷，让复合金属颗粒保持液态金属球的形状，同时，克服合金材料成分宏观偏析和减少高温下碳材料或陶瓷材料向金属颗粒的扩散；2) 快冷结合缓慢冷却，快冷到熔点以下温度后，再缓慢冷却，获到结晶度好的核壳结构微米和纳米复合金属球。

将高温热处理处理的复合金属/碳材料或陶瓷材料混合粉末中的碳材料粉末或陶

瓷材料粉末分离，获得核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末；分离方法包括：1) 在液体（如：水或有机溶剂等）中浸泡后，利用复合金属与碳材料或与陶瓷材料大的密度差，超声清洗，除掉碳材料粉末或陶瓷材料粉末，获得核壳结构复合金属球形粉末；2) 在液体中浸泡后，采用离心、过滤或外加磁场的方法获得核壳结构复合金属球形粉末；3) 利用核壳结构复合金属颗粒与碳材料或与陶瓷材料的形状、大小不同，使用合适的筛子将二者分离。

所述核壳结构复合金属球形粉末的直径小于10mm。优选的金属球形粉末的直径在50nm~1mm的范围。

所制备的核壳结构的微米和纳米复合金属球形粉末颗粒包括内核和外壳。1) 对于高温热处理时为不相溶的液相的复合金属：内核是热处理温度时液态表面能最大的金属，外壳是热处理温度时液态表面能最小的金属；2) 对于高温热处理时为液、固相共存的复合金属：内核是热处理温度时为固相的金属，外壳是热处理温度时液相中表面能最小的金属。

本发明的有益效果：将复合金属粉末前驱物用碳材料粉末或用陶瓷材料粉末隔开，利用金属液滴在碳材料或在陶瓷材料固体界面不润湿或低润湿、不扩散或少扩散的性质，在液固界面液滴的界面张力和液气界面液滴表面张力同时作用下形成球形金属液滴，同时，利用复合金属熔化后液相不相溶，或利用复合金属中部分金属熔化，液固相共存，液相和固相之间不互溶或低互溶的特点，在表面能和液固两相的界面能共同作用下实现分层包覆，冷却后获得核壳结构的微米和纳米复合金属球。根据本发明，制备核壳结构复合金属球的原理清晰，制造核壳结构复合金属球形粉末的工艺方法简单，制造成本低，生产效率高，是一种简单易行、环境友好、可规模化生产核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法。制造的核壳结构复合金属球直径小于10 mm，优选球直径在50 nm~1 mm（尤其是2-200微米粒径的范围更好）的范围。核壳结构复合金属球的球形度高，表面质量好，可以满足在粉末冶金、导电浆料、硬质合金、磁性材料、传感、光学、催化等领域的广泛应用。

附图说明

图1 通过本发明的制造方法采用铜铁氧体还原的铁/铜复合粉末为前驱物得到的核壳结构Fe/Cu微米球粉的扫描电子显微镜照片；

图2 通过本发明的制造方法采用铜铁氧体还原的铁/铜复合粉末为前驱物得到的核壳

结构Fe/Cu微米球粉的断面金相图

图3 通过本发明的制造方法采用氢氧化铜和氢氧化铁共还原的铁/铜复合粉末为前驱物得到的核壳结构Fe/Cu微米球粉的扫描电子显微镜照片；

图4 通过本发明的制造方法采用氢氧化铜和氢氧化铁共还原的铁/铜复合粉末为前驱物得到的核壳结构Fe/Cu微米球粉的断面金相图；

图5通过本发明的制造方法得到的核壳结构Fe/Ag微米球粉的扫描电子显微镜照片；

图6通过本发明的制造方法得到的核壳结构Fe/Ag微米球粉的背散射扫描电子显微镜照片；

图7通过本发明的制造方法采用微米电解铜粉和纳米银粉混合的铜/银复合粉末为前驱物得到的核壳结构富Cu合金/富Ag合金微米球粉的扫描电子显微镜照片；

图8通过本发明的制造方法采用微米电解铜粉和纳米银粉混合的铜/银复合粉末为前驱物得到的核壳结构富Cu合金/富Ag合金微米球粉（a、b列分别对应不同配比的富Cu合金/富Ag）的电子图像和断面里外能谱图；

图9通过本发明的制造方法采用微米电解铜粉和纳米银粉混合的铜/银复合粉末为前驱物得到的核壳结构富Cu合金/富Ag合金微米球粉的断面铜和银元素分布电子图；

图10通过本发明的制造方法采用乙酸铜和乙酸银还原的铜/银复合粉末为前驱物得到的核壳结构富Cu合金/富Ag合金微米球粉的扫描电子显微镜照片；

图11通过本发明的制造方法采用乙酸铜、乙酸镍和乙酸银还原的铜/镍/银复合粉末为前驱物得到的核壳结构富CuNi合金/富Ag合金微米球粉的扫描电子显微镜照片。

具体实施方式

如上所述，本申请将复合金属粉末前驱物用碳材料粉末或用陶瓷材料粉末隔开，利用金属液滴在碳材料或在陶瓷材料固体界面不润湿或低润湿、不扩散或少扩散的性质，在液固界面液滴的界面张力和液气界面液滴表面张力同时作用下形成球形金属液滴；同时，利用复合金属熔化后液相不相溶，或利用复合金属中部分金属熔化，液固相共存，液相和固相之间不互溶或低互溶的特点，在表面能和液固两相的界面能共同作用下实现分层包覆，冷却后获得核壳结构微米和纳米复合金属球。以下，对本发明的核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法进行详细的说明。

本发明首先将制备所需尺寸的复合金属粉末前驱物。制备复合金属粉末前驱物：

1) 将两种或两种以上的金属粉末通过混合获得均匀的复合粉末；2) 通过熔炼获得复

合金属，破碎成复合金属粉末，3) 对良好韧性的金属可以快淬成条带后破碎成复合金属粉末；4) 通过混合不同的金属氧化物或金属盐得到均匀的复合氧化物或金属盐，还原后获得均匀的复合金属粉末；5) 通过电化学反应或其他方法包覆的复合金属粉末；6) 除了制备金属粉末外，也可以通过其他方式获得所需尺寸的复合金属粉末。

将复合金属粉末前驱物与适当尺寸和数量的碳材料粉末或陶瓷材料粉末均匀混合，以达到用碳材料粉末或用陶瓷材料粉末隔开复合金属粉末前驱物的目的。准备复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末的均匀混合粉末的方法有：1) 将复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末混合的方法，i) 采取机械方法均匀混合；ii) 在液体（水、乙醇等）中搅拌均匀混合；iii) 通过分散剂辅助分散后，与碳材料粉末或陶瓷材料粉末混合，混合后干燥得到用碳材料或用陶瓷材料包覆的金属颗粒的均匀的混合粉末；2) 用以上方式将金属氧化物或金属盐与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末混合，在还原气氛中（如氢气、氨气、一氧化碳、它们的混合气体等）退火，得到复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末的均匀混合粉末。

将混合均匀的复合金属粉末前驱物/碳材料或陶瓷材料混合粉末在真空或气氛（包括氢气、氨气、氮气、氩气和它们的混合气体等）中热处理，温度：至少达到所述复合金属前驱物中一种金属的熔融温度，优选的温度为高于该金属熔点 40~100 °C；保温时间：保证一种或一种以上金属完全熔化，优选时间为 4min ~10 min。短时保温可以降低金属液滴与碳材料或陶瓷材料之间的相互扩散，保证金属液滴在碳材料或陶瓷材料界面的不润湿性或低润湿性；冷却方式：1) 快冷，让复合金属颗粒保持液态金属球的形状，同时，可以克服合金材料成分宏观偏析和减少高温下碳材料或陶瓷材料向金属颗粒的扩散。2) 快冷结合缓慢冷却，快冷到熔点一下温度后，再缓慢冷却，可以获到结晶度好的核壳结构的复合微米和纳米金属球。

将热处理的复合金属粉末前驱物/碳材料或陶瓷材料混合粉末中的碳材料粉末或陶瓷材料粉末除掉，获得核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末。清洗方法包括：1) 在液体（如：水或有机溶剂等）中浸泡后，利用核壳结构复合金属与碳材料或与陶瓷材料大的密度差，超声清洗，除掉碳材料粉末或陶瓷材料粉末，获得核壳结构复合金属球形粉末；2) 在液体中浸泡后，采用离心、过滤或外加磁场的方法获得核壳结构复合金属球形粉末；3) 利用核壳结构复合金属颗粒与碳材料或与陶瓷材料的形状、大小不同，使用合适的筛子将二者分离。

另外，本发明的核壳结构复合金属球形粉末的制造方法最适用于直径为 50nm~1mm 的金属球形粉末。在直径大于 1mm 的情况下，由于被熔化后，球状化的液滴由于自身的重力作用，球形度会变差，在冷却过程中难以得到球形度高的复合金属球，因此，复合金属球形粉末的直径优选在 1mm 以下。另一方面，虽然颗粒尺寸越小，越易获得球形度高的颗粒，但细小的核壳结构复合金属球粉由于热处理后与碳材料粉末或陶瓷材料粉末分离的难度变大，因此核壳结构复合金属球形粉末的直径优选在 50nm 以上。

实施例 1

核壳结构铁/铜复合金属微米球形粉末的制备。采用金属氧化物为原料，按所需铜铁氧体组分的原子百分比 (Cu:Fe=1:2) 称量氧化铜和三氧化二铁粉末并均匀混合后压片，在 800°C 退火 6 小时，再机械研磨均匀化后压片，在 800°C 退火 3 小时获得均匀的铜铁氧体。取 2 克铜铁氧体片，机械粉碎到尺寸为 20 微米左右的粉末，将铜铁氧体粉末与尺寸为 400nm 左右的石墨粉，按质量比 1:1 配比，机械搅拌，再次均匀混合。

将上述混合后的铜铁氧体粉/石墨粉的混合粉末装入氧化铝坩埚中，坩埚放进退火炉加热区，抽真空到 6×10^{-3} Pa，通入 0.01Mpa 的氢气和 0.03Mpa 的氩气，加热到 800°C 进行还原，保温 60 分钟后，得到铁/铜均匀的复合粉末前驱物。之后，抽真空到 5.4Pa，再通入 0.02Mpa 的氩气，将退火炉加热区加热到 1100°C（高于铜的熔点），保温 10 分钟后，将坩埚拉出加热区冷却。

用水浸泡混合粉末，通过超声和磁场条件下清洗，得到铜包铁核壳结构的微米球形粉末。图 1 为得到的核壳结构复合金属球的外观扫描电子显微镜照片。图 2 为得到的核壳结构复合金属球断面金相图。根据本发明核壳结构复合金属球形粉末的制造方法，确认能够得到铜包铁的核壳结构复合金属微米球。

实施例 2

核壳结构铁/铜复合金属微米球形粉末的制备。

采用金属盐为原料，按所需铜铁的原子百分比 (Cu:Fe=1:1) 称量乙酸铜和三氯化铁，溶解于去离子水里，并持续搅拌。在搅拌过程中逐渐滴加过量的氢氧化钾溶液，乙酸铜和三氯化铁混合溶液逐渐变成浑浊，反应生成铜和铁氢氧化物沉淀。将沉淀过滤，并用大量去离子水清洗去除其他离子和杂质后干燥。将干燥好的氢氧化铁和氢氧

化铜沉淀研磨后成细粉，并和400nm的石墨粉混合均匀。

将上述混合后的氢氧化铁、氢氧化铜和石墨的混合粉末装入氧化铝坩埚中，按实施例1所述的步骤操作。制备所得的铜包铁核壳结构的微米球形粉末扫描电镜如图3所示，其断面金相图如图4所示，确认能够得到铜包铁核壳结构复合金属微米球。

实施例3

核壳结构铁/银复合金属微米球形粉末的制备。

采用乙酸银和硝酸铁为原料，将按铁和银的原子百分比(Fe:Ag=2:1)称量硝酸铁和乙酸银，在去离子水里加热和搅拌制备成乙酸银和硝酸铁混合溶液。在搅拌过程中逐渐滴加过量的氢氧化钾溶液，反应生成铁和银沉淀粉末。将沉淀过滤，并用大量去离子水清洗去除其他离子和杂质后干燥。将干燥好的氢氧化铁和氧化银沉淀研磨后成细粉，并和400nm的石墨粉混合均匀。

将上述混合后的氢氧化铁和氧化银粉/石墨粉的混合粉末装入氧化铝坩埚中。将坩埚放进退火炉加热区，抽真空到 6×10^{-3} Pa后，通入0.01Mpa的氢气和0.03Mpa的氩气，加热到800°C进行还原，保温60分钟后，得到铁/银均匀的复合粉末前驱物。之后，抽真空到5.4Pa，再通入0.02Mpa的氩气，将退火炉加热区加热到1050°C(高于银的熔点)，保温10分钟后，将坩埚拉出加热区冷却。

用酒精浸泡混合粉末，通过超声和磁场条件下清洗，得到银包铁核壳结构的微米球形粉末。图5和图6为得到的复合金属粉末的外观扫描电子显微镜照片和背散射电子图像，从背散射电子图像可以看出金属银包覆在金属铁的表面。其断面金相图类似于图2。根据本发明核壳结构复合金属球形粉末的制造方法，确认能够得到银包铁核壳结构复合金属微米球。

实施例4

核壳结构富铜合金/富银合金复合微米球形粉末的制备。

采用纳米银粉和微米铜粉为原料，将100纳米左右的银粉和5微米左右的电解铜粉按重量比1:4进行称量。在少量无水酒精中超声分散30分钟后，边搅拌边蒸干酒精，得到铜/银复合粉末前驱物。将铜/银复合粉末前驱物与尺寸为400nm左右的石墨粉，按质量比1:1配比，机械搅拌，再次均匀混合。

将混合好的将上述混合后的银铜粉/石墨粉的混合粉末装入氧化铝坩埚中，坩埚放进退火炉的非加热区。抽真空到 6×10^{-3} Pa后，通入0.02Mpa的氩气，将退火炉加热区

加热到1050 °C，推入装有银铜混合粉/石墨混合粉末的坩埚到1050 °C（高于银的熔点）的加热区，保温10分钟后，将坩埚拉出加热区冷却。

制备得到了富银合金包富铜合金的核壳结构的微米球形粉末，其颜色偏银白色，图7为得到的核壳结构复合金属球的外观扫描电子显微镜照片，其断面的铜和银元素分布如图8和图9，确认能够得到富银合金包覆富铜合金的核壳结构复合金属微米球。

实施例5

核壳结构富铜合金/富银合金复合金属微米球形粉末的制备。

采用乙酸银和乙酸铜为原料，将按银和铜的原子百分比 (Ag:Cu=1:2) 进行称量乙酸银和乙酸铜。将乙酸银和乙酸铜溶解于热水中并持续搅拌。在搅拌过程中逐渐滴加过量的氢氧化钾溶液，反应生成铜和银沉淀粉末。将沉淀过滤，并用大量去离子水清洗去除其他离子和杂质后干燥。将干燥好的氢氧化铜和氧化银沉淀研磨后成细粉，并和400nm的石墨粉混合均匀。

将上述混合后的氢氧化铜和氧化银粉/石墨粉的混合粉末装入氧化铝坩埚中，坩埚放进退火炉加热区，抽真空到 6×10^{-3} Pa，通入0.01Mpa的氢气和0.03Mpa的氩气，加热到600°C进行还原，保温60分钟后，得到铜/银均匀的复合粉末前驱物。之后，抽真空到5.4Pa，再通入0.02Mpa的氩气，将退火炉加热区加热到1030°C（高于银的熔点），保温10分钟后，将坩埚拉出加热区冷却。

用酒精浸泡混合粉末，通过超声下清洗，得到银包铜核壳结构的微米球形粉末。其颜色偏银白色，图10为得到的复合金属球的外观扫描电子显微镜照片，断面的铜和银元素分布类似图8和图9。根据本发明核壳结构复合金属球形粉末的制造方法，确认能够得到富银包富铜核壳结构复合微米球。

实施例6

核壳结构富铜镍合金/富银合金复合微米球形粉末的制备。

采用乙酸银、乙酸铜和乙酸镍为原料，将按银、铜和镍的原子百分比 (Ag:Cu:Ni=4:5:1) 进行称量乙酸银、乙酸铜和乙酸镍。将乙酸银、乙酸铜和乙酸镍溶解于75度热水中并持续搅拌。在搅拌过程中逐渐滴加过量的氢氧化钾溶液，反应生成氧化银、氢氧化铜和氢氧化镍沉淀粉末。将沉淀过滤，并用大量去离子水清洗去除其他离子和杂质后干燥。将干燥好的氧化银、氢氧化铜和氢氧化镍混合粉末研磨成细粉，并和400nm的石墨粉混合均匀。

将上述混合后的氧化银、氢氧化铜、氢氧化镍和石墨粉的混合粉末装入氧化铝坩埚中，坩埚放进退火炉加热区，抽真空到 6×10^{-3} Pa，通入0.01Mpa的氢气和0.03Mpa的氩气，加热到600℃进行还原，保温60分钟后，得到铜/镍/银均匀的复合粉末前驱物。之后，抽真空到5.4Pa，再通入0.02Mpa的氩气，将退火炉加热区加热到1050℃（高于银的熔点），保温10分钟后，将坩埚拉出加热区冷却。

用酒精浸泡混合粉末，通过超声下清洗，得到富银合金包富铜镍合金核壳结构的微米球形粉末。其颜色偏银白色，图11为得到的复合金属球的外观扫描电子显微镜照片，断面结构类似图2和图4。根据本发明核壳结构复合金属球形粉末的制造方法，确认能够得到富银合金包富铜镍合金的核壳结构复合金属微米球。

1. 核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 准备复合金属粉末前驱物；

(2) 准备的复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末的均匀混合粉末；

(3) 高温热处理使复合金属前驱物中一种以上的金属熔融，凝固后形成核壳结构复合金属球；高温热处理温度至少达到所述复合金属前驱物中一种金属的熔融温度，尤其是温度在该金属熔点以上40℃到100℃的范围内；

(4) 除掉碳材料粉末或陶瓷材料粉末获得核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末；所述复合金属粉末前驱物尺寸小于10mm，优选尺寸范围在50 nm~1 mm。

2. 根据权利要求1所述的具有核壳结构的微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法，其特征在于：

具有核壳结构球形粉末的复合金属包括：1) 液态时某一温度区间存在两种或两种以上不相溶液相的金属，包括：铁或铁基合金)/铜或铜基合金、铁或铁基合金/银或银基合金、钴或钴基合金/银或银基合金、镍或镍基合金/银或银基合金、钨或钨基合金/铜或铜基合金、钨或钨基合金/银或银基合金、碳化钨/铜或铜基合金、碳化钨/银或银基合金、铁或铁基合金/铋或铋基合金、钴或钴基合金/铋或铋基合金；2) 两种或两种以上液态相溶，固态不固溶或低固溶，即在某一温度区间，存在液、固相共存的金属，包括：银或银基合金/铜或铜基合金、铝或铝基合金/硅或硅基合金、锡或锡基合金/铋或铋基合金、铜或铜基合金/铋或铋基合金、钴或钴基合金/铜或铜基合金、金或金基合金/铜或铜基合金。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的具有核壳结构的微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法，其特征在于：准备所述复合金属粉末前驱物原料包括：1) 将两种或两种以上的金属粉末通过混合获得均匀的复合粉末；2) 通过熔炼获得复合金属，破碎成复合金属粉末；3) 快淬成条带后破碎成复合金属粉末；4) 通过机械合金化获得的复合合金粉末；5) 通过混合不同的金属氧化物或金属盐得到均匀的复合氧化物或金属盐，还原后获得均匀的复合金属粉末；6) 通过电化学反应或其他方法包覆的复合金属粉末；7) 通过其他方法获得的复合金属粉末。

4. 根据权利要求1中所述的具有核壳结构的微米和纳米复合金属球形粉末的制造

方法，其特征在于：

碳材料粉末为石墨、石墨烯、金刚石、碳粉或煤粉以及它们二种或二种以上的混合物；陶瓷材料粉末为碳化物陶瓷、硼化物陶瓷、氧化物陶瓷或氮化物陶瓷以及它们二种或二种以上的混合物。

5. 根据权利要求1至5中任一项所述的具有核壳结构的微米和纳米金属球形粉末的制造方法，其特征在于：

准备复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末的均匀混合粉末的方法为下述之一，i) 采取机械方法均匀混合；ii) 在液体中搅拌均匀混合；iii) 通过分散剂辅助分散后，与碳材料粉末或陶瓷材料粉末混合，混合后干燥得到用碳材料或用陶瓷材料包覆的复合金属粉末前驱物的均匀的混合粉末。

6. 根据权利要求5所述的具有核壳结构的微米和纳米金属球形粉末的制造方法，其特征在于：用以上方式将两种或以上的金属氧化物或金属盐前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末混合，在还原气氛中进行热处理，得到复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末的均匀混合粉末。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的具有核壳结构的微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法，其特征在于：

将所述复合金属粉末前驱物用碳材料粉末或陶瓷材料粉末隔开；复合金属粉末前驱物与碳材料粉末或与陶瓷材料粉末的质量比应满足所称量的复合金属粉末前驱物的总表面积小于所配比的碳材料粉末或陶瓷材料粉末的总表面积；所述碳材料粉末或陶瓷材料粉末可以是任意大小的尺寸，10纳米-100微米粒径的范围更好；碳材料粉末或陶瓷材料粉末的形貌可以是片状、球状、线状、管状或其他形状。

8. 根据权利要求1至7所述的具有核壳结构的微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法，其特征在于：

将混合均匀的复合金属粉末前驱物/碳材料或陶瓷材料混合粉末在真空或气氛（包括氢气、氮气、氩气和氨气等）中热处理，温度：至少达到所述复合金属前驱物中一种金属的熔融温度，优选的温度为高于该种金属熔点40~100 °C；保温时间：保证金属完全熔化，优选时间为4~10分钟，短时保温克服金属液滴与碳材料或陶瓷材料之间的相互扩散，保证金属液滴在碳材料或陶瓷材料界面的不润湿性或低润湿性；冷却方式：1) 快冷，让复合金属颗粒保持液态金属球的形状，同时，克服合金材料成

分宏观偏析和减少高温下碳材料或陶瓷材料向金属颗粒的扩散；2) 快冷结合缓慢冷却，快冷到熔点以下温度后，再缓慢冷却，获得结晶度好的核壳结构微米和纳米复合金属球。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的具有核壳结构的微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法，其特征在于：将高温热处理处理的复合金属/碳材料或陶瓷材料混合粉末中的碳材料粉末或陶瓷材料粉末分离，获得核壳结构微米和纳米复合金属球形粉末；分离方法包括：1) 在液体中浸泡后，利用复合金属与碳材料或与陶瓷材料大的密度差，超声清洗，除掉碳材料粉末或陶瓷材料粉末，获得核壳结构复合金属球形粉末；2) 在液体中浸泡后，采用离心、过滤或外加磁场的方法获得核壳结构复合金属球形粉末；3) 利用核壳结构复合金属颗粒与碳材料或与陶瓷材料的形状、大小不同，使用合适的筛子将二者分离。

10. 根据权利要求1、8或9中任一项所述的具有核壳结构的微米和纳米复合金属球形粉末的制造方法，其特征在于：

所制备的核壳结构的微米和纳米复合金属球形粉末颗粒包括内核和外壳；1) 对于高温热处理时为不相溶的液相的复合金属：内核是热处理温度时液态表面能最大的金属，外壳是热处理温度时液态表面能最小的金属；2) 对于高温热处理时为液、固相共存的复合金属：内核是热处理温度时为固相的金属，外壳是热处理温度时液相中表面能最小的金属。

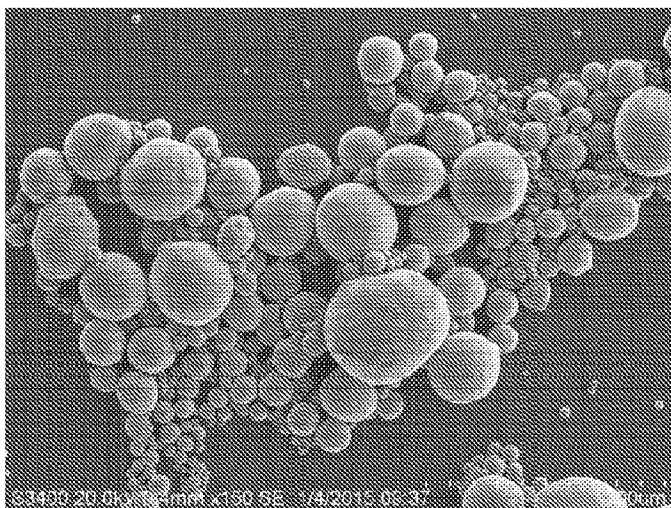


图1

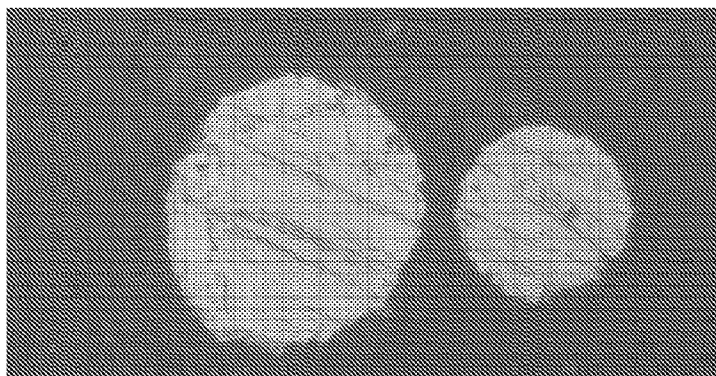


图2

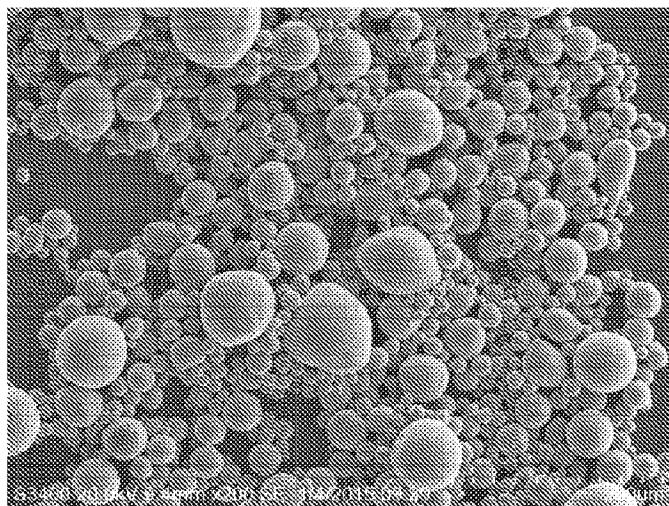


图3

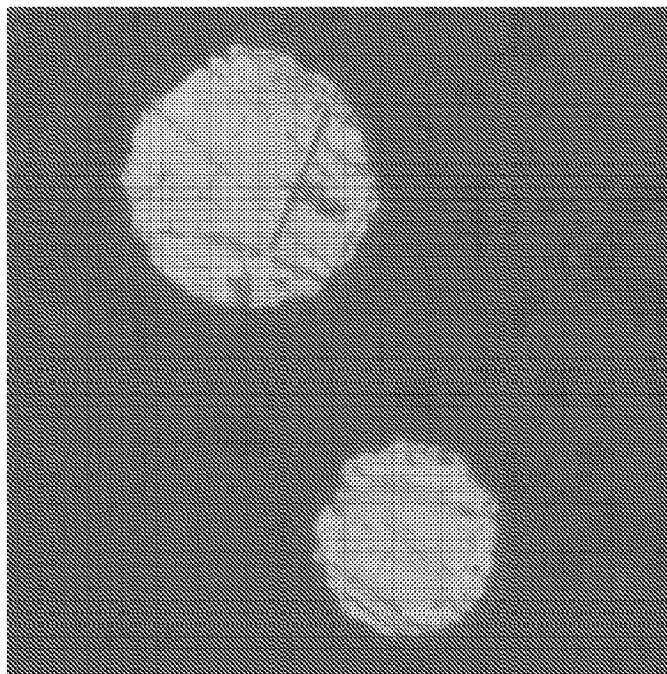


图4

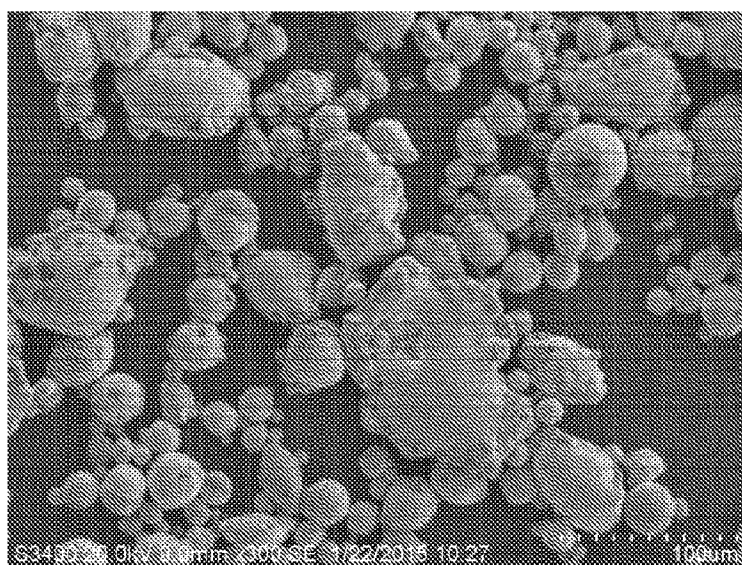


图5

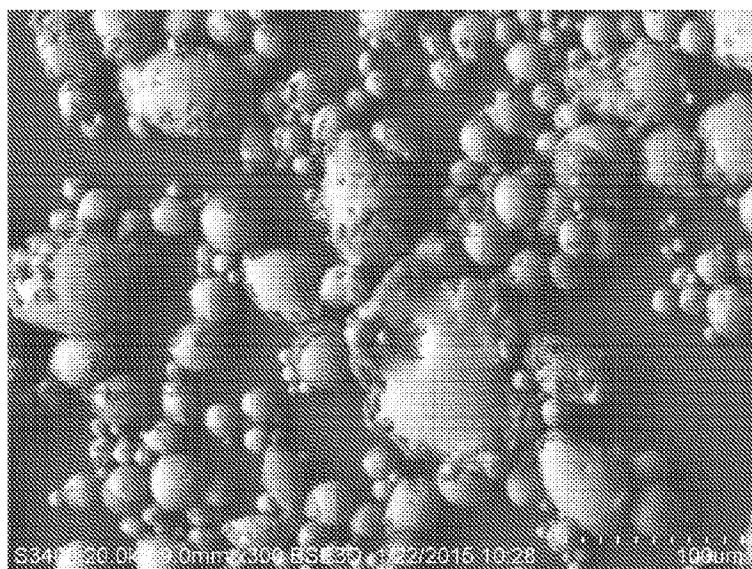


图6

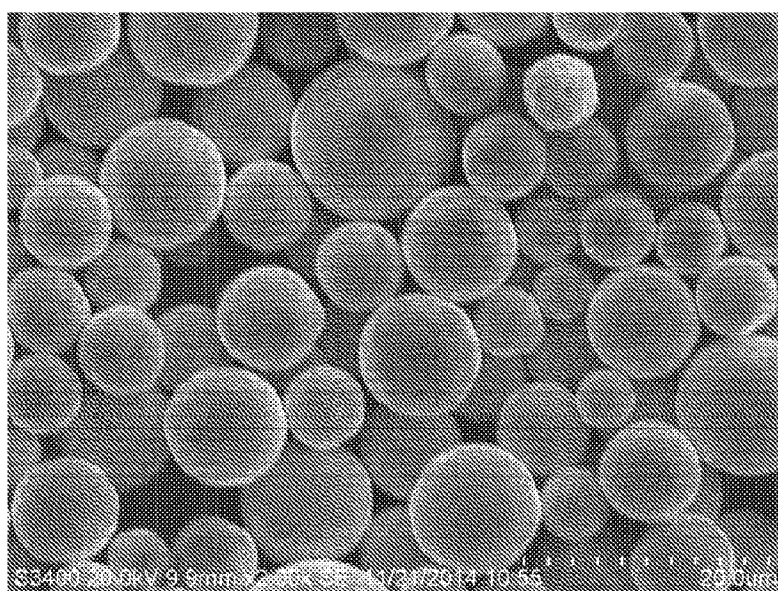


图7

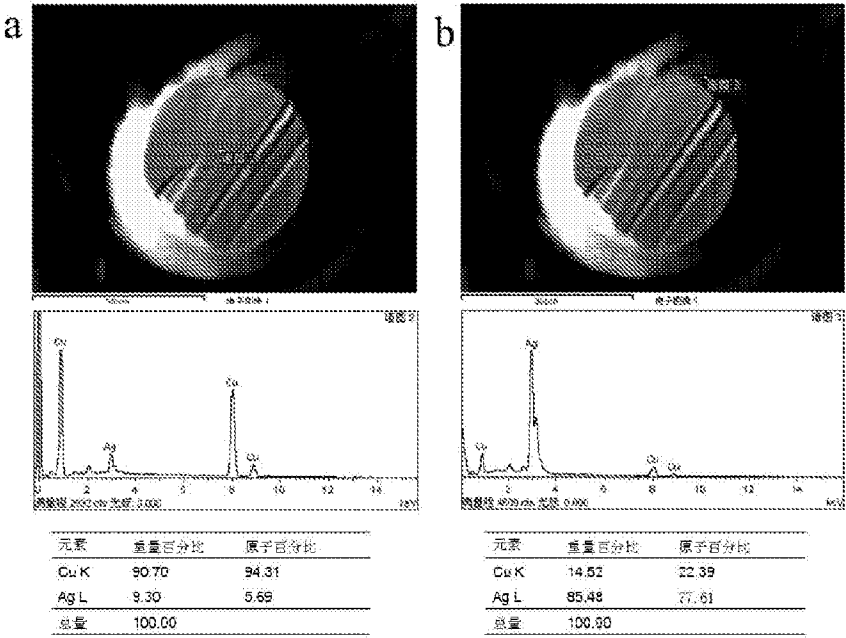


图8

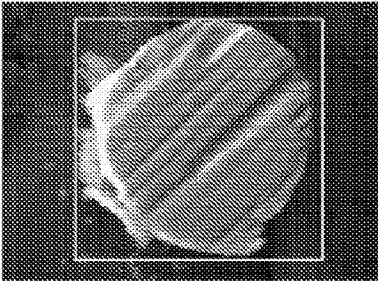


图9

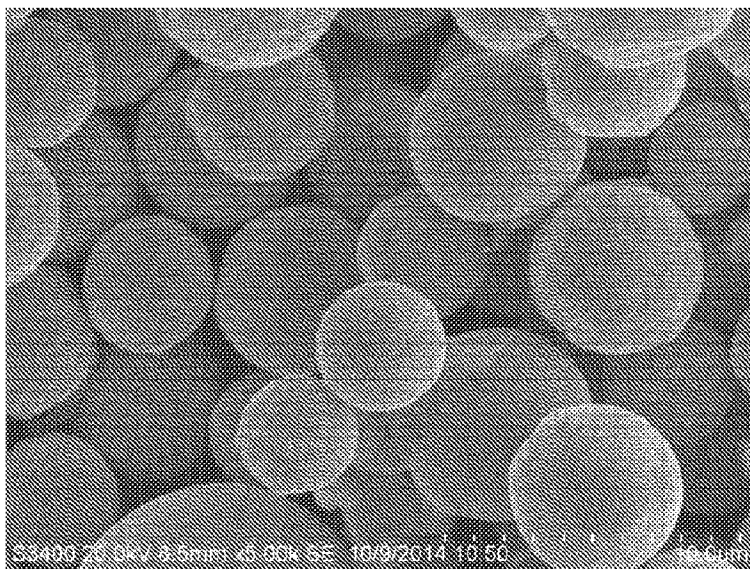


图10

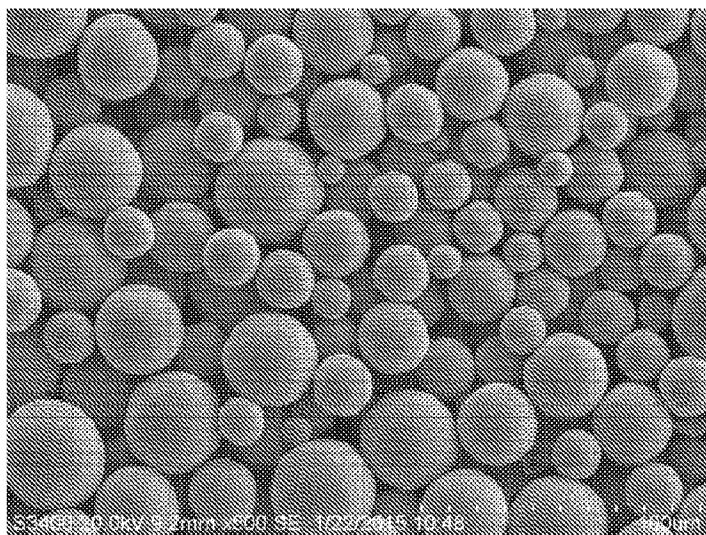


图11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/071175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 9/06 (2006.01) i; B22 1/02 (2006.01) i; B82Y 30/00 (2011.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F; B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNABS, VEN: composite, compound, metal, micro, nano, carbon, ceramic, spherical, ball, powder

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101269415 A (UNIV XIAMEN) 24 September 2008 (24.09.2008) see description, page 2, paragraphs 2-5	1-10
Y	CN 104259469 A (UNIV NANJING) 07 January 2015 (07.01.2015) see description, paragraphs 9-22	1-10
PX	CN 104625046 A (UNIV NANJING) 20 May 2015 (20.05.2015) see claims 1-10	1-10
PY	CN 104493184 A (UNIV NANJING) 08 April 2015 (08.04.2015) see description, paragraphs 3-15	1-10
PY	CN 104475745 A (UNIV NANJING) 01 April 2015 (01.04.2015) see description, paragraphs 4-20	1-10
A	US 4705560 A (GTE PROD CORP.) 10 November 1987 (10.11.1987) see the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 29 March 2016	Date of mailing of the international search report 22 April 2016
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer SUN, Yingchun Telephone No. (86-10) 62085459

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/071175

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101269415 A	24 September 2008	None	
CN 104259469 A	07 January 2015	None	
CN 104625046 A	20 May 2015	None	
CN 104493184 A	08 April 2015	None	
CN 104475745 A	01 April 2015	None	
US 4705560 A	10 November 1987	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/071175

A. 主题的分类		
B22F 9/06(2006.01)i; B22F 1/02(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
B22F; B82Y		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CMKI;CNABS;VEN: 复合, 金属, 微米, 纳米, 碳, 陶瓷, 球, 粉末, composite, compound, metal, micro, nano, carbon, ceramic, spherical, ball, powder		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 101269415 A (厦门大学) 2008年 9月 24日 (2008 - 09 - 24) 说明书第2页第2-5段	1-10
Y	CN 104259469 A (南京大学) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 说明书第0009-0022段	1-10
PX	CN 104625046 A (京大) 2015年 5月 20日 (2015 - 05 - 20) 权利要求1-10	1-10
PY	CN 104493184 A (南京大学) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第0003-0015段	1-10
PY	CN 104475745 A (南京大学) 2015年 4月 1日 (2015 - 04 - 01) 说明书第0004-0020段	1-10
A	US 4705560 A (GTE PROD CORP) 1987年 11月 10日 (1987 - 11 - 10) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2016年 3月 29日		2016年 4月 22日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		孙迎椿
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)010-62085459

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/071175

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	101269415	A	2008年 9月 24日	无	
CN	104259469	A	2015年 1月 7日	无	
CN	104625046	A	1987年 11月 10日	无	
CN	104493184	A	2015年 4月 8日	无	
CN	104475745	A	2015年 4月 1日	无	
US	4705560	A	1987年 11月 10日	无	

表 PCT/ISA/210（同族专利附件）（2009年7月）