



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102976347 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 20

(21) 申请号 201210529894. 4

(22) 申请日 2012. 12. 07

(71) 申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号

(72) 发明人 马晓飞 吴东亮

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

代理人 王秀奎

(51) Int. Cl.

C01B 33/40 (2006. 01)

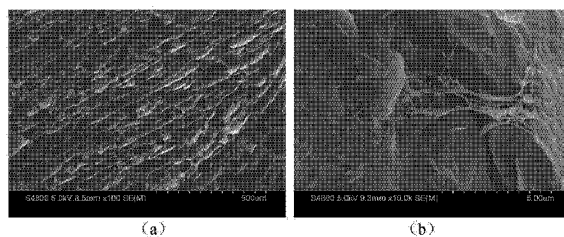
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种累脱石气凝胶的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种累脱石气凝胶的制备方法,利用天然多糖衍生物——阳离子瓜尔胶(CGG)作为交联剂将剥离累脱石(REC)片层连接巩固 REC 气凝胶骨架,形成气凝胶复合材料。本发明技术方案制备的 REC 凝胶的密度超低,非常大的孔洞率和比表面积,使其在吸附液体和有毒物质方面展现了优良的性能,扩展其在储能和环保领域的应用。REC 凝胶的制备方法涉及原料价格便宜、成本低,制备过程简单、无毒、绿色环保。



1. 一种累脱石气凝胶的制备方法,其特征在于,将阳离子瓜尔胶中的阳离子可以与累脱石片层进行阳离子交换,与累脱石形成相互作用,作为纳米累脱石的交联剂,按照下述步骤进行:

- (1) 步骤 1,将累脱石分散在水中,超声分散
- (2) 步骤 2,在搅拌下,向超声分散后体系中先后加入盐酸和阳离子瓜尔胶
- (3) 步骤 3,将步骤 (2) 制备的溶液冷藏静置形成水凝胶
- (4) 步骤 4,将步骤 3 形成的水凝胶进行冷冻后,放入到无水乙醇中脱水(冰)
- (5) 步骤 5,将经过步骤 4 处理的水凝胶在 60-100℃干燥,形成气凝胶。

2. 根据权利要求 1 所述的一种累脱石气凝胶的制备方法,其特征在于,所述步骤 1 中,所述超声分散的功率为 100-300w,超声分散时间为 1-5min。

3. 根据权利要求 1 所述的一种累脱石气凝胶的制备方法,其特征在于,所述步骤 2 中,搅拌的速度为 40-80 转 /min,时间为 3-5min;加入的盐酸可选择质量百分数为 36.5%的浓盐酸调整整个体系的 pH 值为 1-2,以确保阳离子瓜尔胶的充分溶解。

4. 根据权利要求 1 所述的一种累脱石气凝胶的制备方法,其特征在于,所述步骤 3 中,冷藏温度为 4-5℃,冷藏时间为 1-6h,优选 3-6h。

5. 根据权利要求 1 所述的一种累脱石气凝胶的制备方法,其特征在于,所述步骤 4 中,冷冻温度为零下 10-零下 20℃,冷冻时间为 2-3h。

6. 根据权利要求 1 所述的一种累脱石气凝胶的制备方法,其特征在于,所述累脱石和阳离子瓜尔胶的加入量按照质量份计为:累脱石为 0.5-2.5 质量份;阳离子瓜尔胶为 0.5-1.0 质量份,优选 0.5-0.6 质量份。

一种累脱石气凝胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机和天然高分子复合材料及其制备技术,更具体地说,涉及一种用阳离子瓜尔胶复合累脱石制备气凝胶材料及其方法。

背景技术

[0002] 累托石(REC)是一种层状硅酸盐粘土矿物。累托石是二八面体云母和二八面体蒙皂石组成的1:1规则间层矿物。累托石层间孔径在改性后,可形成大孔径层柱状二维通道结构,其层间电荷密度可据需调整,以获得适当的活性。经适当处理,累托石间层结构可分离成类云母和类蒙脱石的纳米微粒。REC的层间阳离子可以轻易被有机或无机阳离子交换。累托石既有类似蒙脱石的阳离子交换性、分散性、膨胀性、悬浮性和胶体性能,又有类似云母的热稳定性、耐高温性能,累托石这些优异的性能使它在工业中有广阔的应用前景。

[0003] 气凝胶是一种具有纳米结构的多孔材料,内含大量的空气,典型的孔洞线度在1-100纳米范围,孔洞率在80%以上,在力学、声学、热学、光学等诸方面均显示其独特性质,具有极大的比表面积。对光、声的散射均比传统的多孔性材料小得多,这些独特的性质不仅使得该材料在基础研究中引起人们兴趣,而且在吸附以及储能和隔热材料等领域蕴藏着广泛的应用前景。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种绿色环保、操作简便、新型的气凝胶复合材料制备方法,即用天然多糖衍生物——阳离子瓜尔胶(CGG)作为交联剂将剥离累脱石(REC)片层连接巩固REC气凝胶骨架,形成气凝胶复合材料,扩展其在储能和环保领域的应用。

[0005] 本发明的目的通过下述技术方案予以实现:

[0006] 一种累脱石气凝胶的制备方法,将CGG中的阳离子可以与REC片层进行阳离子交换,与REC形成相互作用,作为纳米REC的交联剂,具体来说按照下述步骤进行:

[0007] (1) 步骤1,将累脱石(REC)分散在水中,超声分散

[0008] (2) 步骤2,在搅拌下,向超声分散后体系中先后加入盐酸和阳离子瓜尔胶(CGG)

[0009] (3) 步骤3,将步骤(2)制备的溶液冷藏静置形成水凝胶

[0010] (4) 步骤4,将步骤3形成的水凝胶进行冷冻后,放入到无水乙醇中脱水(冰)

[0011] (5) 步骤5,将经过步骤4处理的水凝胶在60-100℃干燥,形成气凝胶。

[0012] 所述步骤1中,所述超声分散的功率为100-300w,超声分散时间为1-5min。

[0013] 所述步骤2中,搅拌的速度为40-80转/min,时间为3-5min;加入的盐酸可选择质量百分数为36.5%的浓盐酸调整整个体系的pH值为1-2,以确保阳离子瓜尔胶的充分溶解。

[0014] 所述步骤3中,冷藏温度为4-5℃,冷藏时间为1-6h,优选3-6h。

[0015] 所述步骤4中,冷冻温度为零下10-零下20℃,冷冻时间为2-3h。

[0016] 所述累脱石(REC)和阳离子瓜尔胶(CGG)的加入量按照质量份计为:累脱石

(REC) 为 0.5-2.5 质量份 ;阳离子瓜尔胶 (CGG) 为 0.5-1.0 质量份,优选 0.5-0.6 质量份。

[0017] 利用日立 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜进行形貌表征, REC 气凝胶的 SEM(图 1) 显示为多孔结构,进一步放大,可以看到纳米厚度的 REC 片层间由条条丝状物 CGG 连接在一起,这是由 CGG 中的 $-N^+(CH_3)_3$ 和 REC 中的阳离子发生离子交换,实现 REC 层间结构的交联,以巩固形成的 REC 气凝胶。

[0018] 红外光谱图(美国 BIO-RAD 公司的 FTS3000 型红外光谱扫描仪),如图 2 所示,在峰 3640cm^{-1} 处有吸收的是 REC 中 SiOH 的羟基上氢键的伸缩振动,在 1040cm^{-1} 处吸收的是面内 Si-O-Si 的伸缩振动,在峰 705 和 821cm^{-1} 处吸收的分别是面外 Al-O- 振动和 Si-O-Al 键振动,在峰 480 和 550cm^{-1} 处吸收的是 Si-O 弯曲振动峰。在 REC 凝胶红外中以上 REC 各峰全部向低波迁移,在 REC 凝胶中 CGG 中 O-H 振动 (3440cm^{-1}) 向低波迁移到 3416cm^{-1} 。这些表明在 REC 凝胶中 REC 和 CGG 中存在相互作用。REC 凝胶中 2920cm^{-1} 处的是 CGG 的 CH_2 伸缩振动。在 CGG 中 1480cm^{-1} 处是季铵盐中的甲基吸收峰,它在 REC 凝胶中减弱,因此 REC 在表面阴离子带电 OH⁻ 基团可以与 CGG 中的 $-N^+(CH_3)_3$ 集团发生静电相互作用。

[0019] 本发明的技术方案利用冷冻-溶剂交换方法进行制备, REC 片层在酸化和 CGG 引入过程中被剥离,纳米级厚度的 REC 片层搭结形成 REC 凝胶。REC 片层间与 CGG 可以形成相互作用巩固了形成的凝胶,采用冷藏冷冻-溶剂交换方法(乙醇)可有效避免在制备过程中体系的体积缩小和材料塌陷。该 REC 凝胶的密度超低在 $31\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下,非常大的孔洞率和比表面积,使其在吸附液体和有毒物质方面展现了优良的性能。REC 凝胶的制备方法涉及原料价格便宜、成本低,制备过程简单、无毒、绿色环保。

[0020] 本发明的技术方案中,由于 REC 片层间与 CGG 可以形成相互作用,所以 CGG 加入量很少,所以该气凝胶被称为累托石气凝胶,阴离子瓜尔胶来源于天然植物、无毒的多糖类高分子;与 REC 复合可以作为 REC 的骨架,从而 REC 气凝胶的支撑性;制备的 REC 气凝胶可用于环保领域,也可扩展到生物医药领域。

附图说明

[0021] 图 1 REC-Gel (REC 气凝胶) 透射电镜照片, (a) 100 倍, (b) 10000 倍

[0022] 图 2 CGG (a)、REC (b) 和 REC 凝胶 (c) 的红外光谱(美国 BIO-RAD 公司的 FTS3000 型红外光谱扫描仪)

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例对本发明作进一步地说明,其中累脱石原料 (REC) 是由湖北名流累托石科技有限公司提供的钠化累托石;使用浓盐酸为质量百分数为 36.5% 的盐酸,调整体系 pH 值

[0024] 实施例 1

[0025] (1) 步骤 1, 将 2.5g 累脱石分散在 100mL 水中, 超声分散, 超声分散的功率为 300w, 超声分散时间为 1min;

[0026] (2) 步骤 2, 在搅拌下, 向超声分散后体系中先后加入盐酸和阳离子瓜尔胶 (CGG), 加入盐酸以使整个体系 pH 值为 1, 阳离子瓜尔胶为 0.6g, 搅拌速度为 80 转/min, 时间为 3min

[0027] (3) 步骤 3, 将步骤 (2) 制备的溶液冷藏静置形成水凝胶, 冷藏温度为 5℃, 冷藏时间为 6h

[0028] (4) 步骤 4, 将步骤 3 形成的水凝胶进行冷冻后, 放入到无水乙醇中脱水 (冰), 冷冻温度为零下 10℃, 冷冻时间为 2h

[0029] (5) 步骤 5, 将经过步骤 4 处理的水凝胶在 60℃干燥, 形成气凝胶。

[0030] 实施例 2

[0031] (1) 步骤 1, 将 2g 累脱石分散在 100mL 水中, 超声分散, 超声分散的功率为 100w, 超声分散时间为 5min ;

[0032] (2) 步骤 2, 在搅拌下, 向超声分散后体系中先后加入盐酸和阳离子瓜尔胶 (CGG), 加入盐酸以使整个体系 pH 值为 2, 阳离子瓜尔胶为 1.0g, 搅拌速度为 40 转 /min, 时间为 5min

[0033] (3) 步骤 3, 将步骤 (2) 制备的溶液冷藏静置形成水凝胶, 冷藏温度为 4℃, 冷藏时间为 3h

[0034] (4) 步骤 4, 将步骤 3 形成的水凝胶进行冷冻后, 放入到无水乙醇中脱水 (冰), 冷冻温度为零下 20℃, 冷冻时间为 3h

[0035] (5) 步骤 5, 将经过步骤 4 处理的水凝胶在 100℃干燥, 形成气凝胶。

[0036] 实施例 3

[0037] (1) 步骤 1, 将 1.3g 累脱石分散在 100mL 水中, 超声分散, 超声分散的功率为 200w, 超声分散时间为 3min ;

[0038] (2) 步骤 2, 在搅拌下, 向超声分散后体系中先后加入盐酸和阳离子瓜尔胶 (CGG), 加入盐酸以使整个体系 pH 值为 1.5, 阳离子瓜尔胶为 0.5g, 搅拌速度为 60 转 /min, 时间为 4min

[0039] (3) 步骤 3, 将步骤 (2) 制备的溶液冷藏静置形成水凝胶, 冷藏温度为 4℃, 冷藏时间为 1h

[0040] (4) 步骤 4, 将步骤 3 形成的水凝胶进行冷冻后, 放入到无水乙醇中脱水 (冰), 冷冻温度为零下 15℃, 冷冻时间为 2.5h

[0041] (5) 步骤 5, 将经过步骤 4 处理的水凝胶在 80℃干燥, 形成气凝胶。

[0042] 实施例 4

[0043] (1) 步骤 1, 将 1.0g 累脱石分散在 100mL 水中, 超声分散, 超声分散的功率为 250w, 超声分散时间为 4min ;

[0044] (2) 步骤 2, 在搅拌下, 向超声分散后体系中先后加入盐酸和阳离子瓜尔胶 (CGG), 加入盐酸以使整个体系 pH 值为 2, 阳离子瓜尔胶为 0.55g, 搅拌速度为 70 转 /min, 时间为 4min

[0045] (3) 步骤 3, 将步骤 (2) 制备的溶液冷藏静置形成水凝胶, 冷藏温度为 4℃, 冷藏时间为 5h

[0046] (4) 步骤 4, 将步骤 3 形成的水凝胶进行冷冻后, 放入到无水乙醇中脱水 (冰), 冷冻温度为零下 20℃, 冷冻时间为 3h

[0047] (5) 步骤 5, 将经过步骤 4 处理的水凝胶在 70℃干燥, 形成气凝胶。

[0048] 实施例 5

[0049] (1) 步骤 1, 将 0.5g 累脱石分散在 100mL 水中, 超声分散, 超声分散的功率为 250w, 超声分散时间为 4min;

[0050] (2) 步骤 2, 在搅拌下, 向超声分散后体系中先后加入盐酸和阳离子瓜尔胶 (CGG), 加入盐酸以使整个体系 pH 值为 2, 阳离子瓜尔胶为 0.55g, 搅拌速度为 70 转/min, 时间为 4min

[0051] (3) 步骤 3, 将步骤 (2) 制备的溶液冷藏静置形成水凝胶, 冷藏温度为 4℃, 冷藏时间为 4h

[0052] (4) 步骤 4, 将步骤 3 形成的水凝胶进行冷冻后, 放入到无水乙醇中脱水 (冰), 冷冻温度为零下 10℃, 冷冻时间为 3h

[0053] (5) 步骤 5, 将经过步骤 4 处理的水凝胶在 90℃干燥, 形成气凝胶。

[0054] 对上述实施例制备的样品进行性能测试, 具体方法如下:

[0055] 1. 表观密度

[0056] 称取 10 个边长为 1cm 的气凝胶立方体的质量, 计算气凝胶立方体的平均密度。

[0057] 密度 = $W(\text{mg}) / V(\text{cm}^3)$

[0058] 2. 乙醇吸附率

[0059] 称取气凝胶 W_1 于 100mL 烧杯中, 量取乙醇置于其中, 在室温 25℃下吸附 30min 后, 用滤纸将气凝胶表面的乙醇吸除去, 称量气凝胶 W_2 , 计算乙醇吸附率。

[0060] 乙醇吸附率 = $(W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$

[0061] 3. 油吸附率

[0062] 称取气凝胶 W 于 100mL 烧杯中, 量取大豆色拉油置于其中, 恒温下吸附 30min 后, 置于已知重量 W_0 的沙芯漏斗中抽滤, 直至没有液滴滴下, 称量沙芯漏斗与气凝胶总重 W_2 , 计算油吸附率。油吸附率 = $(W_2 - W_1 - W_0) / W_1 \times 100\%$

[0063] 4. 有机染料亚甲基蓝吸附率

[0064] 配置浓度为 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2mmol L^{-1} 的亚甲基蓝溶液, 通过紫外分光光度计 (美国 BIO-RAD 公司的 FTS3000 型红外光谱扫描仪) 分别测试溶液的吸光度, 以横作标为溶液的浓度 / $\text{mg} \cdot L^{-1}$, 纵坐标为溶液的吸光度, 做亚甲基蓝的标准曲线, 得出 $Y = 0.06224 + 0.08676X$, ($R = 0.9955$, $Y = \text{吸光度}$, $X = \text{染料浓度} / \text{mg} \cdot L^{-1}$)。

[0065] 称取 9.35mg 亚甲基染料溶于水中, 250mL 容量瓶定容。在恒温 25℃下, 气凝胶 0.01g 和亚甲基染料 20mL 放入到玻璃瓶, 再放入到一个缓慢移动的平台摇振器中直至吸附平衡。再通过紫外分光光度计测量吸附平衡后溶液的吸光度, 以及亚甲基蓝溶液的吸光度 Y 和浓度 X 的公式: $Y = 0.06224 + 0.08676X$, 计算出吸附平衡后的亚甲基蓝溶液的浓度, 计算吸亚甲基蓝率。

[0066]

$$\text{吸亚甲基蓝率} = \left(\frac{9.35}{250} \times 20 - 0.02X \right) / 10 \times 100\%$$

[0067] 性质测试的结果如下表所示: 实施例样品的密度以及吸附性能

[0068]	实施例	表观密度	乙醇吸附	豆油吸附	亚甲基蓝吸附
		(mg/cm ³)	(g/g)	(g/g)	(mg/g)
	1	30.7	4.7	13.8	76.5
	2	28.2	4.9	15.2	78.4
	3	25.8	5.1	16.5	80.7
	4	19.6	5.6	14.9	91.3
	5	18.9	5.6	15.6	94.2

[0069] 以上对本发明做了示例性的描述,应该说明的是,在不脱离本发明的核心的情况下,任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

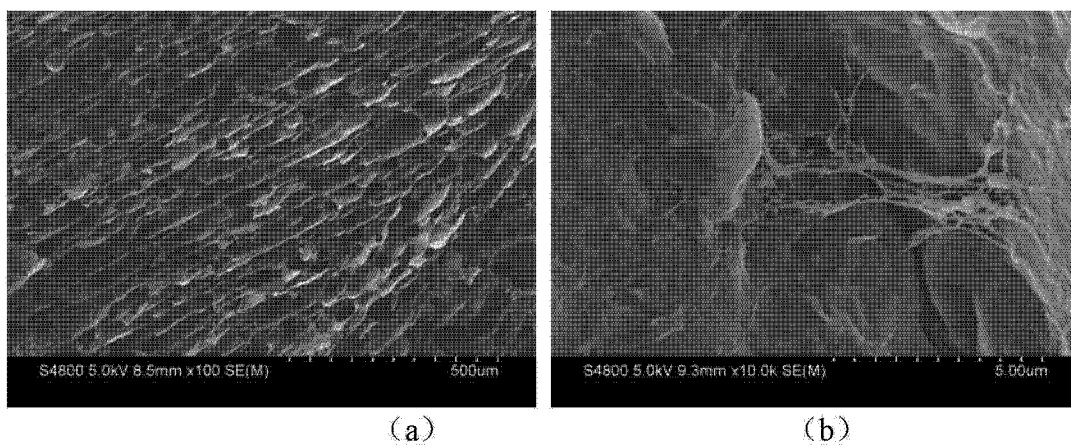


图 1

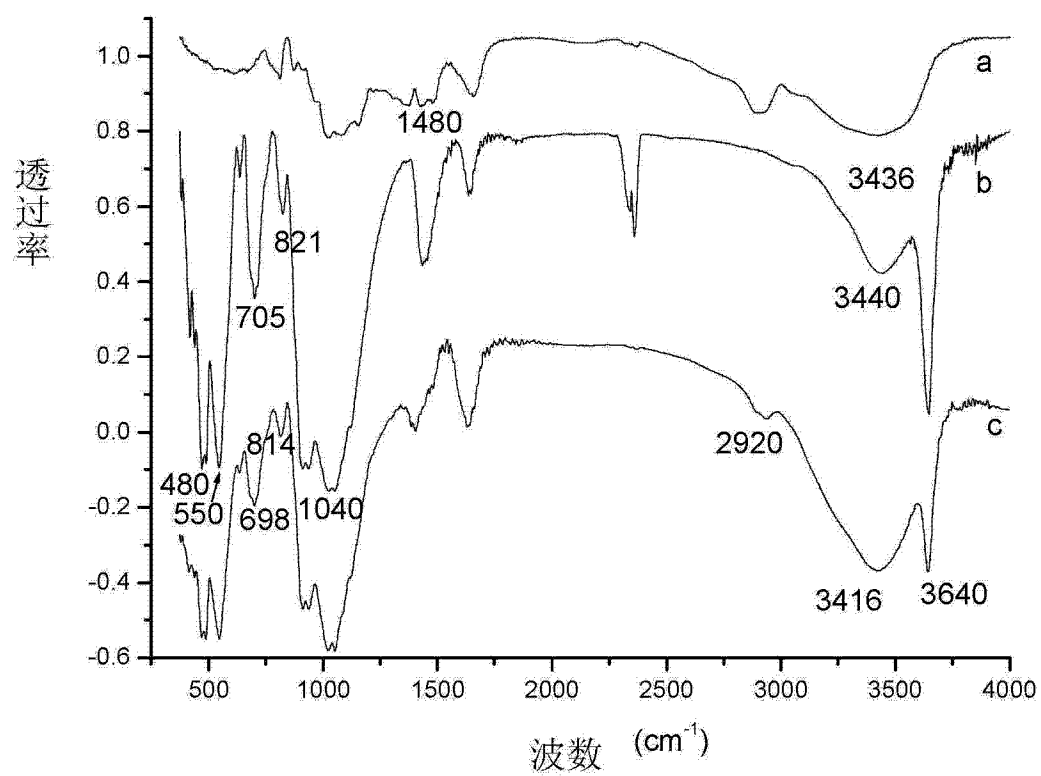


图 2