

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410046877.0

[51] Int. Cl.

C01B 33/22 (2006.01)

C01B 33/24 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 5 月 3 日

[11] 公开号 CN 1765741A

[22] 申请日 2004.10.29

[21] 申请号 200410046877.0

[71] 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路 1 号

[72] 发明人 杨华明 杨武国 杜春芳 唐爱东
金胜明 胡岳华

[74] 专利代理机构 中南大学专利中心

代理人 龚灿凡

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种滑石制备微/介孔材料的方法

[57] 摘要

一种滑石制备微/介孔材料的方法。本发明将滑石原料用行星磨球磨，球磨后用无机酸在恒温、搅拌条件下浸出，浸出液冷却、过滤、洗涤，烘干，得到比表面积超过 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径在微孔区和介孔区双峰分布的微/介孔材料。本发明是以天然滑石矿为原料进行机械活化酸浸处理形成微/介孔材料，能降低生产成本，同时拓宽滑石矿的应用范围，生产高附加值的产品；本发明工艺简单，原料易得，条件较为宽松，不涉及有机物原料，不易污染环境；本发明产品的孔径在微孔区和介孔区双峰分布，得到的微/介孔材料粒度均匀，平均粒径在 $7\mu\text{m}$ 左右，浸出效果良好，其浸出率可达到 90% 以上。

1. 一种滑石制备微/介孔材料的方法, 其特征在于: 将过 80 目筛的滑石原料用行星磨球磨 0.5~8h, 球料重量比为 10~20:1, 球磨后用无机酸在恒温、搅拌条件下浸出, 酸浓度为 1~6mol/L, 浸出时间为 0.5~3h, 浸出温度为 20~100℃, 将浸出液冷却、过滤、洗涤, 烘干, 得到比表面积超过 100 m²/g、孔径在微孔区和介孔区双峰分布的微/介孔材料。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于: 酸浸出中酸浓度优选区为 4~6mol/L, 浸出时间优选区为 2~3h, 浸出温度优选区为 80~100℃。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于: 所述无机酸包括盐酸、硫酸、硝酸、盐酸+硫酸。

一种滑石制备微/介孔材料的方法

技术领域

本发明涉及一种普通滑石制备微/介孔材料的方法，属于无机非金属材料领域。

背景技术

微孔材料是指孔径小于 2nm 的一类多孔材料。介孔材料是指孔径在 2~50nm 之间可调，比表面积较大、孔径分布均匀的一类多孔材料。这一类材料由于孔径大，分布均匀，具有择形性好，扩散能力高，吸附能力强的特点，在工业上有广泛应用的潜力，可以用作石油裂解催化剂，精细有机合成催化剂，吸附剂，微电子，显微探针等等，有着巨大的发展潜力。1991~1992 年美国 Mobil 公司的研究人员制成了包括立方、层状和六方对称结构的 M41S 介孔晶体材料，引起了许多在诸如分子筛和相关材料合成以及材料科学、催化等领域内的科学家们的关注。

目前国内外介孔材料的合成是以有机硅为原料合成纯硅介孔材料后再进行骨架取代而得到一些掺杂介孔材料，如 Q. Huo 等报道的方法即属于这一类 (Chemical Materials, 1994, 6:1176)；另外也有如 Dongyuan Zhao 和 Y. Cesteros 等分别报道的方法合成一些掺杂的介孔材料，直接在反应体系中加入硅铝源直接结晶得到 (Catalysis Today, 2001, 68:11-20 及 Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 43, 171-179)。这些掺杂方法不能得到比较高的 Al/Si 比的介孔分子筛，因此介孔分子筛的表面酸性非常有限，而且这些方法工艺复杂，原料昂贵，制约了介孔材料大规模的工业化生产和应用。介孔材料的另一个发展方向是由最初的单一孔径分布向多级孔径结构发展。研究结果表明，多级孔径结构的合理配制，能更好地发挥介孔材料的催化效果。多级孔的配置有两种孔径分布均在介孔区的分子筛，如 CN1304871A，CN1304872A，CN02102264. X 等公开了两种孔径分布均在介孔范围；还有微/介孔复合材料，这种复合材料中孔径一种是分布在介孔区，另一种是分布于微孔区，如 Y. Goto 报道的 ZSM-5、发光沸石、八面沸石、4A 分子筛复合介孔材料 (Journal of Materials, 2002, 9:43-48) 具有大的比表面积和孔容；又如

CN1346793 及 Wanping Guo 等人报道的 β -沸石介孔复合材料也取得了好的结果 (Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 44/45:427-434)。这些研究主要是采用合成分子筛与有机硅或气相 SiO_2 在表面活性剂的存在下与相应的分子筛进行水热合成, 原材料比较昂贵, 有些有机硅水解后的有机产物还会造成环境污染。

发明内容

本发明的目的是提供一种以普通的天然滑石矿物为原料, 制备高比表面积、孔径分布均匀的微/介孔材料, 该方法工艺简单, 原料易得, 利用该方法制得的微/介孔材料组装后所得到的纳米复合材料有着比组装前更优良的性质。

本发明的详细方案为: 将过 80 目筛的滑石原料用行星磨球磨 0.5~8h, 球料重量比为 10~20:1, 球磨后用无机酸在恒温、搅拌条件下浸出, 酸浓度为 1~6mol/L, 优选区为 4~6mol/L; 浸出时间为 0.5~3h, 优选区为 2~3h; 浸出温度为 20~100℃, 优选区为 80~100℃。将浸出液冷却、过滤、洗涤, 烘干, 得到比表面积超过 100 m^2/g 、孔径在微孔区和和介孔区双峰分布的微/介孔材料。所述无机酸包括盐酸、硫酸、硝酸、盐酸+硫酸。

本发明与现有工艺技术相比具有以下优点:

(1) 现有技术均采用有机硅和硅溶胶为原料, 经过水热反应或溶胶-凝胶的方法制备, 原材料昂贵; 本发明是以天然滑石矿为原料进行机械活化酸浸处理形成微/介孔材料, 能降低生产成本, 同时拓宽滑石矿的应用范围, 生产高附加值的产品。

(2) 本发明工艺简单, 原料易得, 条件较为宽松, 不涉及有机物原料, 不易污染环境。

(3) 本发明产品的孔径在微孔区和和介孔区双峰分布, 因此其应用领域将会更加广泛。

(4) 得到的微/介孔材料粒度均匀, 平均粒径在 7 μm 左右, 浸出效果良好, 其浸出率可达到 90%以上。由于介孔材料中均匀有序的孔道和空笼使得被组装的颗粒得到很好的分散, 粒径得到有效的控制, 因而使这些材料组装后的性能(如 SnO_2 的气敏性、 CdS 的光电性)都有很大的改善, 所得到的材料将在光电子、生物制药、精细化工、催化等许多领域表现出更广泛的潜力。

附图说明

图 1：微/介孔材料制备前后的 XRD ，其中：a-滑石原矿；b-球磨 6h 后的滑石粉末；c-粉末 b 经酸浸出 2h；

图 2：微/介孔材料的吸附等温线；

图 3：微/介孔材料的孔径分布曲线；

图 4：微/介孔材料的粒径分布曲线；

具体实施方式

滑石粉原样 10g, 在行星磨中球磨 6h, 球磨介质为钢球, 其中大球 3 个(直径为 24mm), 小球 9 个(直径为 10mm), 球料质量比为 10:1, 得到滑石粉浸出前驱体。取浓度为 36.5%, 比重为 1.18g/mL 的浓盐酸与蒸馏水混合, 配得 200mL 浓度为 4 mol/L 的盐酸溶液, 向该溶液中加入 2g 球磨后的滑石粉, 然后将其放在恒温磁力搅拌器上搅拌浸出, 浸出温度为 80℃, 浸出 2h 后, 向混合液中加入蒸馏水冷却, 用循环水式真空泵进行过滤, 再用蒸馏水洗涤三次, 然后在 80℃的鼓风干燥箱中烘干, 得到白色粉末状固体, 即为所制备的微/介孔材料。该材料(产品)比表面积为 133.2 m²/g, 孔容为 0.22ml/g, 孔径在微孔区和介孔区双峰分布, 微孔区的峰值为 1.2nm, 介孔区的峰值为 3.9nm。制备过程前后 XRD 图如图 1 所示, 产品的 N₂吸附-脱附等温曲线如图 2 所示, BJH 算得孔径分布曲线如图 3 所示, 粒径分布曲线如图 4 所示。

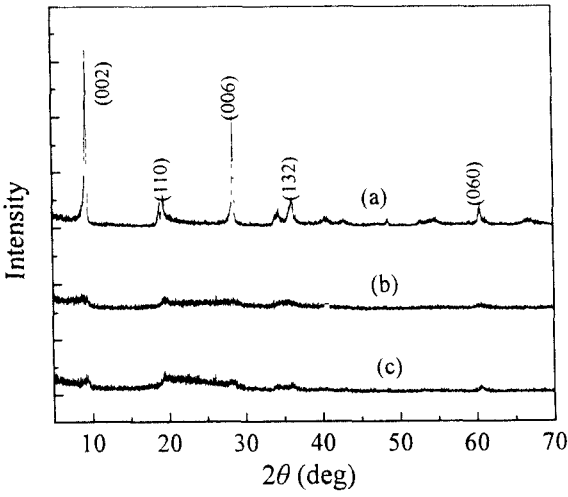


图 1

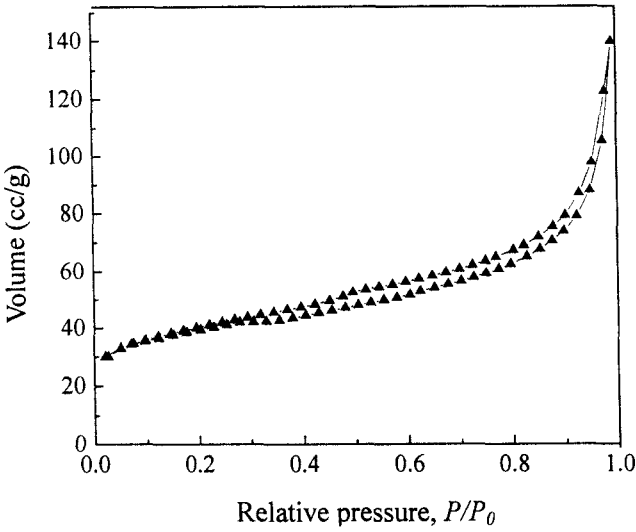


图 2

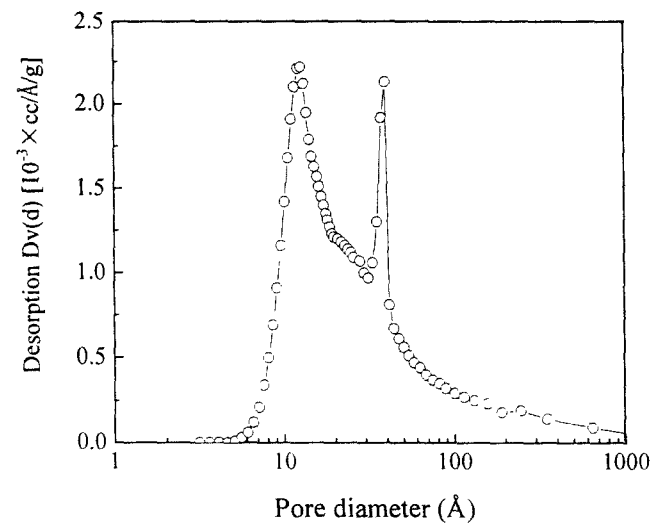


图 3

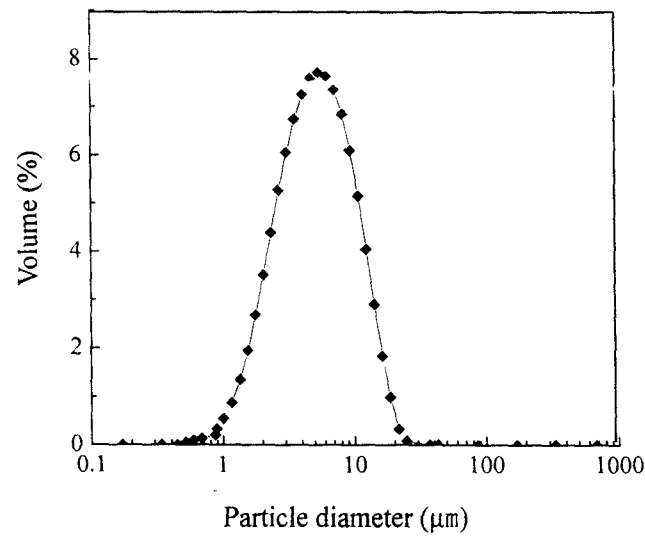


图 4