

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102351207 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 15

(21) 申请号 201110240006. 2

(22) 申请日 2011. 08. 22

(71) 申请人 中国科学院兰州化学物理研究所盱
眙凹土应用技术研发中心

地址 211700 江苏省淮安市盱眙县盱城镇东
方大道 3 号

(72) 发明人 王文波 王爱勤 牟斌

(51) Int. Cl.

C01B 33/26 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种溶剂热法制备纳米凹凸棒石的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种溶剂热法制备纤维状纳米凹凸棒石的方法。其技术要点是,将廉价的硅酸钠、无机镁盐和铝盐混合,用盐酸处理至 pH 1 ~ 3,然后再将缓慢滴加一定浓度的氢氧化钠溶液进行碱化,形成 Si/Al 和 Si/Mg 比为 2 ~ 4 的固体凝胶沉淀物,将沉淀物进行陈化后分离、洗涤并干燥,得到前驱体。再将前驱体与有机溶剂按固液比 1 : 50-100 混合,于 200ml 聚四氟乙烯不锈钢反应釜中在 120 ~ 180℃ 范围内反应 48 ~ 96h,自然降温即可得到不同纤维状纳米凹凸棒石。本发明工艺和设备要求简单、产品稳定且性状可控,可用于医药、吸附剂、化妆品和有机-无机纳米复合材料制备等诸多领域。

1. 一种溶剂热合成纤维状纳米凹凸棒石的方法,其特征在于,先将硅酸钠、无机镁盐和铝盐按一定比例混合酸化,再用 NaOH 溶液碱化形成具有不同 Si/Al 和 Si/Mg 比的固体凝胶状产物。将所得固体产物充分陈化、洗涤和干燥得到粉末状前驱体。再将此前驱体与有机溶剂按一定比例混合,转入 200mL 具四氟乙烯内衬的不锈钢反应器中在一定温度下反应一定时间,自然降温后即可得到纤维状纳米凹凸棒石。

2. 根据权利要求 1 所述的溶剂热合成纤维状纳米凹凸棒石的方法,其特征在于,所述的无机镁盐为硫酸镁、氯化镁或硝酸镁中的任一种,铝盐为硫酸铝、氯化铝或硝酸铝中的任一种。

3. 根据权利要求 1 所述的溶剂热合成纤维状纳米凹凸棒石的方法,其特征在于,酸化后 pH 为 1 ~ 3。

4. 根据权利要求 1 所述的溶剂热合成纤维状纳米凹凸棒石的方法,其特征在于,前驱体中 Si/Al 和 Si/Mg 比为 2 ~ 4。

5. 根据权利要求 1 所述的溶剂热合成纤维状纳米凹凸棒石的方法,其特征在于,前驱体陈化时间为 12 ~ 36h,洗涤次数为 5 次以上。

6. 根据权利要求 1 所述的溶剂热合成纤维状纳米凹凸棒石的方法,其特征在于,前驱体与有机溶剂固液比为 1 : 50-100。

7. 根据权利要求 1 所述的溶剂热合成纤维状纳米凹凸棒石的方法,其特征在于,溶剂热反应温度为 120 ~ 180℃,反应时间为 48 ~ 96h。

8. 根据权利要求 1 所述的溶剂热合成纤维状纳米凹凸棒石的方法,其特征在于,所述的有机溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、乙二醇、丙三醇和丙酮等的任一种或一种以上。

9. 根据权利要求 1 所述的溶剂热合成纤维状纳米凹凸棒石的方法,其特征在于,该工艺设备要求简单,易于操作,有机溶剂可回收利用,所得产品均一、棒晶长径比大、性能稳定、纯度高和分散性好,可用于胶体材料和工程材料补强剂。

一种溶剂热法制备纳米凹凸棒石的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种溶剂热法制备纤维状纳米凹凸棒石的方法,具体为将硅酸钠、无机镁盐和铝盐等通过溶胶凝胶作用形成具有不同 Si/Al 和 Si/Mg 比的前驱体,再利用溶剂热反应生成纤维状纳米凹凸棒石晶体,属于纳米硅酸盐材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 凹凸棒黏土(又名坡缕石或坡缕缟石)是一种具有层链状分子结构的一维纳米含水富镁、铝硅酸盐矿物。凹凸棒黏土由凹凸棒石晶体组成,独特的纳米纤维状微结构赋予了其比表面积大、吸附能力强、耐盐碱性好和补强性能优越理化性质,而特殊表面硅羟基基团的存在也赋予了其优良的反应活性。因此,凹凸棒黏土在油品脱色、钻井泥浆、功能补强材料、催化或药物载体材料、功能复合肥料、水处理和涂料等诸多领域显示出极大应用前景。

[0003] 但天然凹凸棒黏土棒晶间由于存在静电或氢键相互作用,通常以棒晶束或聚集体形式存在,仅是一种纳米材料的前驱体,并不具备纳米材料特性。将凹凸棒黏土棒晶束聚集体进行解离后,纳米材料的各种性能得以显著提升,但难以实现将凹凸棒石棒晶束的完全解离,而且在解离过程中棒晶还会折断,进而损失性能。此外,凹凸棒黏土属于不可再生资源,而且不同矿点或同一矿点不同深度凹凸棒石棒晶发育程度、理化性能、纯度、活性等性能差别较大,不利于实现批次稳定的生产和应用。受此限制,目前天然凹凸棒黏土的应用仍然以低附加值产品为主。因此,通过人工合成的方法获得均一稳定、纯度高和分散性好的纳米凹凸棒石,既可以避免对天然凹凸棒黏土复杂的解离和提纯处理,又会解决因不同产地凹凸棒黏土的差异引起的批次不稳定的问题,对实现凹凸棒黏土这一“工业味精”的高端应用及凹凸棒黏土产业链的可持续性发展具有深远的意义和应用价值。

[0004] 目前黏土矿物的合成主要有共沉淀法、水热法和溶剂热法,例如:中国专利 CN101817510A 公开了晶相结构完整和晶粒尺寸均匀的水滑石的共沉淀合成方法,文献(孙红娟,等. 人工晶体学报,2008,37(4):844-848)和专利(CN101289193)分别报道了锂皂石和蛇纹石纳米管的水热法合成方法。溶剂热反应是水热反应的发展,它与水热反应的不同之处在于所使用的溶剂不是水,而是有机溶剂。在溶剂热反应中,一种或几种前驱体溶解在非水溶剂中,在液相或超临界条件下,反应物分散在溶液中并且变的比较活泼,发生反应并缓慢生成产物。该过程相对简单而且易于控制,并且在密闭体系中可以有有效的防止有毒物质的挥发。另外,物相的形成、粒径的大小、形态也能够控制,而且,产物的分散性较好。在溶剂热条件下,溶剂的性质变化很大,反应物(通常是固体)的溶解、分散及化学反应活性大大提高,这就使得反应能够在较低的温度下发生。因此,溶剂热合成方法具有产物形貌容易控制、结晶性好、合成方法简单、重复性优良、易于工业放大、环境友好等优点,是实现纳米材料形貌控制的最有效途径之一。为此,以溶剂热制备高品质纳米凹凸棒石为目标,以解决当前天然凹凸棒黏土应用过程中遇到的批次不稳定、解离提纯困难等一系列问题为背景,以实现凹凸棒黏土在高端领域的高值化利用为导向,在大量实验研究工作的基础上,设计利用溶胶凝胶技术结合溶剂热合成方法制备出具有均一棒晶发育程度、理化性能、纯度

和活性的纳米凹凸棒石。相比其它方法,该方法工艺和设备要求简单、反应条件温和、成本低廉、产品稳定且性状可控,可用于医药、吸附剂、化妆品和有机-无机纳米复合材料制备等诸多领域。

发明内容

[0005] 鉴于技术背景中介绍的限制天然凹凸棒黏土利用的一系列问题如:(1)通常以棒晶束或聚集体存在,难以发挥纳米材料的特性,解离可以显著提高其纳米性能,但充分解离难以实现,且解离过程中要以折断棒晶为代价;(2)不同产地凹凸棒石的棒晶发育程度、理化性能、纯度、活性等性能差别较大,存在明显的地域差异,难以实现批次稳定的生产和应用;(3)凹凸棒黏土属不可再生资源,开发人工合成技术是实现可持续性利用的基本前提,本发明的目的是提供一种高产率、易操作、低成本、高效性以及可适用性强的纳米凹凸棒石的溶剂热制备技术,利用廉价的无机盐为原料制备出棒晶长度均一、分散性好、批次稳定的纳米凹凸棒石,为纳米凹凸棒黏土在高技术领域的应用奠定基础。

[0006] 本发明的原理是利用硅酸钠、无机镁盐和铝盐在分别经过酸化和碱化过程后形成固体凝胶状产物,通过控制原料比例调节固体产物中的 Si/Al 和 Si/Mg 比,将凝胶产物陈化、洗涤、干燥后得到凹凸棒石前驱体。所得前驱体与有机溶剂按一定比例混合后,在高温和高压溶剂热条件下可以重新结晶,并沿一定方向上生长形成具有层链状结构的纤维状纳米凹凸棒石。通过控制 Si/Al 和 Si/Mg 比,反应时间长短,可以得到具有不同棒晶长度的纳米凹凸棒石。

[0007] 本发明技术解决方案是:

[0008] 一种溶剂热制备纳米凹凸棒石的方法,首先将硅酸钠、无机镁盐和铝盐通过酸化和碱化过程形成具有不同 Si/Al 和 Si/Mg 比的前驱体,酸化 pH 值在 1~3 之间, Si/Al 和 Si/Mg 比在 2~4 之间。然后将此前驱体与有机溶剂混合,固液比控制在 1:40~90,在具四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中在 120~180℃ 范围内反应 48~96h,室温冷却即可得到纳米凹凸棒石产品。

[0009] 以下对本发明作进一步的描述,工艺步骤如下:

[0010] 1、凹凸棒石前驱体的制备:将硅酸钠、无机镁盐(硫酸镁、氯化镁或硝酸镁)、无机铝盐(硫酸铝、氯化铝或硝酸铝)按 Si/Al 和 Si/Mg 比为 2~4 的比例混合,用 2mol/L 盐酸溶液酸化到 pH 1~3,然后用 1mol/L NaOH 溶液碱化至形成凝胶固体。将所得的凝胶固体产物陈化、洗涤、干燥得到凹凸棒石前驱体。硅酸钠和无机镁盐、铝盐混合物在经过酸、碱作用后可实现溶胶-凝胶转变,形成固体凝胶产物,所以可用于制备溶剂热反应应用凹凸棒石前驱体。

[0011] 2、凹凸棒石前驱体的溶剂热反应:将所制得的凹凸棒石前驱体与有机溶剂按固液比 1:50~100 混合,置于具四氟乙烯的不锈钢反应釜中在 120~180℃ 反应 48~96h,完成纤维状晶体的生长。所述的有机溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、乙二醇、丙三醇和丙酮等的任一种或一种以上。

[0012] 3、纳米凹凸棒石产品的分离和干燥:溶剂热反应结束后将反应釜在室温下冷却,然后将产品离心分离出,用蒸馏水充分洗涤后真空干燥。同时将有机溶剂回收利用。

[0013] 本发明以廉价的硅酸钠、无机镁盐和铝盐为原料,结合溶胶-凝胶制前驱体和高

效的溶剂热合成技术,制备具有纤维状结构的纳米凹凸棒石,具有以下优点:

[0014] (1)、通过溶剂热法制备得到高产率、棒晶长度均一、分散性好、纯度高的纳米凹凸棒石如图1。所制备产品的批次稳定性较好,可进行持续性生产,并可直接用于胶体剂、补强剂等工业化应用,无需进行进一步处理。

[0015] (2)、通过溶胶-凝胶技术制备前驱体,然后再用溶剂热处理生成纤维状纳米凹凸棒石如图2,整个过程不需要引入额外的控制棒晶生长的结构导向剂,使操作方法更简单,所得产品纯度更高,工艺更绿色环保。

[0016] (3)、该制备方法工艺和设备要求简单,过程易于控制,产率高。

[0017] (4)、该工艺中有机溶剂可以回收利用,充分利用资源的同时降低了排放。

附图说明

[0018] 图1为溶剂热合成得到的纳米凹凸棒石XRD图;图2为溶剂热合成得到的纳米凹凸棒石SEM图。

具体实施方式

[0019] 实施例一

[0020] 在磁力搅拌下,15g硅酸钠溶解在900ml蒸馏水中,再加入10g七水硫酸镁和14g无水硫酸铝,加入2mol/l盐酸调溶液pH为2,再以0.4ml/min速度滴加1mol/l的氢氧化钠溶液(约48ml),直至形成大量的固体凝胶沉淀物。将此沉淀物放置陈化24h后洗涤、干燥,得到前驱体。称1.5g前驱体粉末与120ml无水乙醇混合,转入具四氟乙烯内衬的200ml不锈钢反应釜中,置于烘箱中在160℃下反应48h,室温条件下冷却。将所得粉末状产物分离、充分洗涤后,在60℃下真空干燥,即得纳米凹凸棒石产品,产品色泽为白色。

[0021] 图1为所得纳米凹凸棒石的XRD图,对照标准卡片可以看出,合成的材料为纯相的纳米凹凸棒石晶体材料。图2为所得纳米凹凸棒石的SEM图,具有凹凸棒石的纤维状结构。

[0022] 实施例二

[0023] 在磁力搅拌下,15g硅酸钠溶解在900ml蒸馏水中,再加入10g七水硫酸镁和10g无水硫酸铝,加入2mol/l盐酸调溶液pH为2,再以0.4ml/min速度滴加1mol/l的氢氧化钠溶液(约48ml),直至形成大量的固体凝胶沉淀物。将此沉淀物放置陈化24h后洗涤、干燥,得到前驱体。称1.5g前驱体粉末与120ml无水乙醇混合,转入具四氟乙烯内衬的200ml不锈钢反应釜中,置于烘箱中在160℃下反应48h,室温条件下冷却。将所得粉末状产物分离、充分洗涤后,在60℃下真空干燥,即得纳米凹凸棒石产品,产品色泽为白色。

[0024] 实施例三

[0025] 在磁力搅拌下,15g硅酸钠溶解在900ml蒸馏水中,再加入15g七水硫酸镁和14g无水硫酸铝,加入2mol/l盐酸调溶液pH为2,再以0.4ml/min速度滴加1mol/l的氢氧化钠溶液(约48ml),直至形成大量的固体凝胶沉淀物。将此沉淀物放置陈化24h后洗涤、干燥,得到前驱体。称1.5g前驱体粉末与120ml无水乙醇混合,转入具四氟乙烯内衬的200ml不锈钢反应釜中,置于烘箱中在160℃下反应48h,室温条件下冷却。将所得粉末状产物分离、充分洗涤后,在60℃下真空干燥,即得纳米凹凸棒石产品,产品色泽为白色。

[0026] 实施例四

[0027] 在磁力搅拌下,将 15g 硅酸钠溶解在 900ml 蒸馏水中,再加入 10g 七水硫酸镁和 14g 无水硫酸铝,加入 2mol/l 盐酸调溶液 pH 为 2,再以 0.4ml/min 速度滴加 1mol/l 的氢氧化钠溶液(约 48ml),直至形成大量的固体凝胶沉淀物。将此沉淀物放置陈化 24h 后洗涤、干燥,得到前驱体。称 1.5g 前驱体粉末与 120ml 无水乙醇混合,转入具四氟乙烯内衬的 200ml 不锈钢反应釜中,置于烘箱中在 180℃ 下反应 72h,室温条件下冷却。将所得粉末状产物分离、充分洗涤并在 60℃ 下真空干燥,即得纳米凹凸棒石产品,产品色泽白色。

[0028] 实施例五

[0029] 在磁力搅拌下,15g 硅酸钠溶解在 900ml 蒸馏水中,再加入 10g 七水硫酸镁和 10g 无水硫酸铝,加入 2mol/l 盐酸调溶液 pH 为 2,再以 0.4ml/min 速度滴加 1mol/l 的氢氧化钠溶液(约 48ml),直至形成大量的固体凝胶沉淀物。将此沉淀物放置陈化 24h 后洗涤、干燥,得到前驱体。称 1.5g 前驱体粉末与 120ml 无水乙醇混合,转入具四氟乙烯内衬的 200ml 不锈钢反应釜中,置于烘箱中在 180℃ 下反应 72h,室温条件下冷却。将所得粉末状产物分离、充分洗涤后,在 60℃ 下真空干燥,即得纳米凹凸棒石产品,产品色泽为白色。

[0030] 实施例六

[0031] 在磁力搅拌下,15g 硅酸钠溶解在 900ml 蒸馏水中,再加入 15g 七水硫酸镁和 14g 无水硫酸铝,加入 2mol/l 盐酸调溶液 pH 为 2,再以 0.4ml/min 速度滴加 1mol/l 的氢氧化钠溶液(约 48ml),直至形成大量的固体凝胶沉淀物。将此沉淀物放置陈化 24h 后洗涤、干燥,得到前驱体。称 1.5g 前驱体粉末与 120ml 无水乙醇混合,转入具四氟乙烯内衬的 200ml 不锈钢反应釜中,置于烘箱中在 180℃ 下反应 72h,室温条件下冷却。将所得粉末状产物分离、充分洗涤后,在 60℃ 下真空干燥,即得纳米凹凸棒石产品,产品色泽为白色。

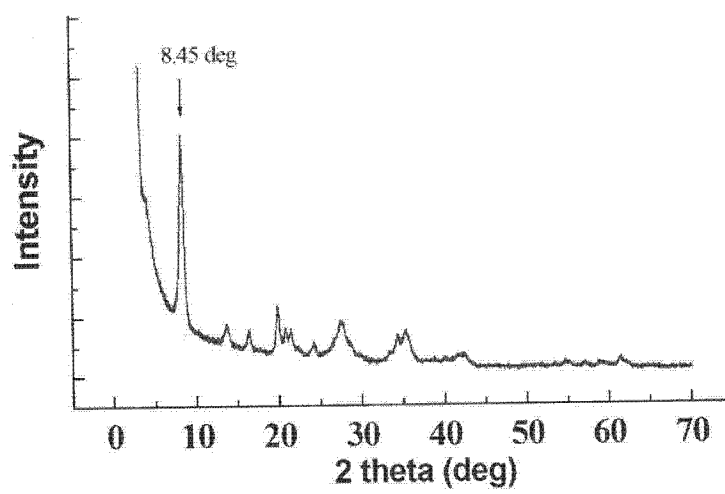


图 1

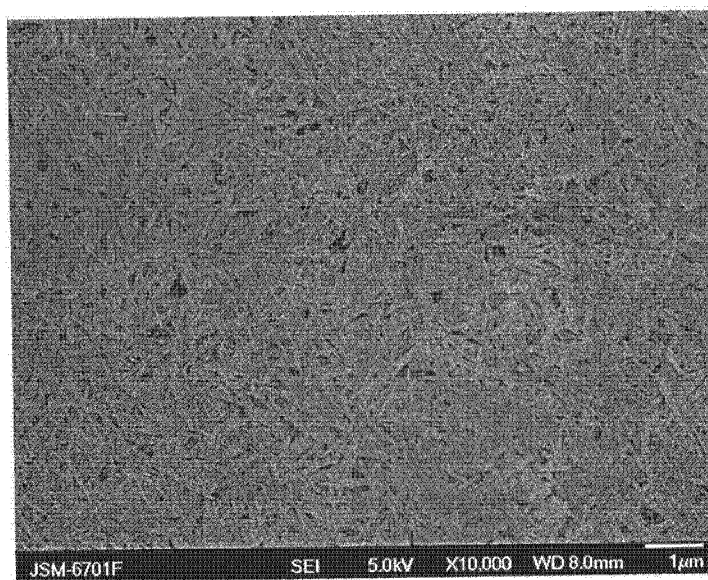


图 2