



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105837034 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(21)申请号 201610185221.X

(22)申请日 2016.03.29

(71)申请人 中国工程物理研究院激光聚变研究
中心

地址 621999 四川省绵阳市919信箱987分
箱

(72)发明人 李芳 李波 冯建鸿 李婧
张占文 苏琳 刘梅芳 李洁
漆小波

(74)专利代理机构 中国工程物理研究院专利中
心 51210
代理人 翟长明 韩志英

(51)Int.Cl.

C03C 3/091(2006.01)

C03B 8/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种掺钴凝胶及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种掺钴凝胶及其制备方法，本发明的制备方法是通过溶胶-凝胶法并结合先酸后碱两步催化水解的技术路线来制备掺钴溶胶。以正硅酸乙酯、硼酸三丁酯为原料，在60°C~70°C，pH为3~5以及亚化学计量的去离子水的作用下，得到硅硼溶胶。同时，配制碱金属、铝和钴的盐溶液。将盐溶液分多次加入硅硼溶胶中，硅硼溶胶在碱性条件下进一步水解，得到均匀的掺钴溶胶。将掺钴溶胶密封并静置在80°C~120°C进行凝胶化、老化和干燥。通过改变原料组分和含量能够获得对掺钴空心玻璃微球的耐压强度、保气半寿命等性能可调控的掺钴凝胶。

1. 一种掺钴凝胶,其特征在于,所述的掺钴凝胶的组分如下:

SiO₂ : 质量百分数为65.1%~68.8%;

B₂O₃: 质量百分数为15.6%~16.5%;

CoO: 质量百分数为0.2%~5.5%;

Li₂O: 质量百分数为6.5%~6.9%;

Na₂O: 质量百分数为5.9%~6.2%;

K₂O: 质量百分数为0.5%;

Al₂O₃: 质量百分数为0.9%;

上述组分之和为100%。

2. 一种掺钴凝胶制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

a. 制备硅硼溶胶:取正硅酸乙酯加入乙醇溶剂中,在搅拌条件下加入硼酸三丁酯,再加入去离子水,用盐酸调节溶液的pH值为3~5,然后在60°C搅拌水解6 h~7h;

b. 制备盐溶液:将醋酸锂、醋酸钠、醋酸钾、硝酸铝和钴盐溶于去离子水,完全溶解后过滤;所述的钴盐为醋酸钴、硝酸钴或硫酸钴中的一种;

c. 制备掺钴溶胶:将步骤a中所得的硅硼溶胶与乙醇混合,摇匀,再将步骤b所得的盐溶液缓慢加入硅硼溶胶中,混合均匀;

d. 制备掺钴凝胶:将步骤c中所得的掺钴溶胶密封,放置在恒温干燥箱中进行凝胶化和老化,得到掺钴湿凝胶,然后将掺钴湿凝胶倒入培养皿中捣成块状,放置在恒温干燥箱进行干燥,得到所需的掺钴凝胶。

3. 根据权利要求2所述的掺钴凝胶的制备方法,其特征在于,所述的步骤a中的正硅酸乙酯、硼酸三丁酯、水和乙醇的体积比为12: 6: 2: 9。

4. 根据权利要求2所述的掺钴凝胶的制备方法,其特征在于,所述的步骤b中的盐溶液的摩尔比为硝酸铝:醋酸锂:醋酸钠:醋酸钾:钴盐=43:1088:470:24:(7~182)。

5. 根据权利要求2所述的掺钴凝胶的制备方法,其特征在于,所述的步骤c中的硅硼溶胶、乙醇、盐溶液的体积比为29:6:11。

6. 根据权利要求2所述的掺钴凝胶的制备方法,其特征在于,所述的步骤d中的老化温度为80°C~120°C,干燥温度为80°C~120°C。

一种掺钴凝胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机非金属材料及其制备技术领域,具体涉及一种掺钴凝胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 空心玻璃微球是一种具有良好应用前景的储氢容器。掺钴空心玻璃微球具有光致释氢效应,即在室温条件下经光照形成内外连通的气体的快速扩散通道,从而实现对氢气的可控释放。将掺钴空心玻璃微球用作储氢容器能够实现室温下气体的可控释放,具有安全、高效、可控等优点。

[0003] 为了获得高的能量储存密度,需要将氢气压缩储存在空心玻璃微球中。因而掺钴空心玻璃微球作为储氢容器,其耐压强度和保气时间需要满足一定的要求。通过火焰法可以制备得到掺钴空心玻璃微球,但火焰法具有成球效率低,温度场不均匀以及成球质量差等缺点。采用干凝胶法制备空心玻璃微球不仅简单、产率和成品率高,并且有利于引入多种掺杂元素,从而提高微球的使用性能或赋予微球特定的功能。干凝胶法制备的空心玻璃微球具有成球效率高,球形度高,性能可调等优点。目前,利用干凝胶法制备具有光致释氢效应的掺钴玻璃微球尚未见报道。可见,作为干凝胶法制备空心玻璃微球的原料,凝胶的组分和组分的均匀性对空心玻璃微球的性能尤为重要。

[0004] 制备均匀的掺钴凝胶是制备通过干凝胶法制备掺钴空心玻璃微球的前提。溶胶-凝胶法是制备凝胶的常用方法之一,其优点是能够在短时间内获得凝胶组分分子水平的均匀性。通过溶胶-凝胶过程中原料种类、含量的调控可以获得具有不同几何参数和性能的掺钴空心玻璃微球。目前,通过溶胶-凝胶法制备具有光致释氢效应的掺钴空心玻璃微球的掺钴凝胶尚未见报道。

发明内容

[0005] 本发明要解决的一个技术问题是提供一种掺钴凝胶,本发明要解决的另一个技术问题是提供一种掺钴凝胶的制备方法。

[0006] 本发明的掺钴凝胶,其特点是,所述的掺钴凝胶的组分如下:

SiO₂ : 质量百分数为65.1%~68.8%;

B₂O₃: 质量百分数为15.6%~16.5%;

CoO: 质量百分数为0.2%~5.5%;

Li₂O: 质量百分数为6.5%~6.9%;

Na₂O: 质量百分数为5.9%~6.2%;

K₂O: 质量百分数为0.5%;

Al₂O₃: 质量百分数为0.9%;

上述组分之和为100%。

[0007] 所述的SiO₂是正硅酸乙酯的水解、缩聚产物,B₂O₃是硼酸三丁酯的水解、缩聚产物,

Li₂O、Na₂O和K₂O是醋酸盐的分解产物,Al₂O₃是硝酸铝的分解产物,CoO是醋酸钴、硝酸钴或硫酸钴的分解产物。

[0008] 本发明的掺钴凝胶制备方法,其特点是,包括以下步骤:

a. 制备硅硼溶胶:取正硅酸乙酯加入乙醇溶剂中,在搅拌条件下加入硼酸三丁酯,再加入去离子水,用盐酸调节溶液的pH值为3~5,然后在60°C搅拌水解6 h~7h,制成部分水解的硅硼溶胶;

b. 制备盐溶液:将醋酸锂、醋酸钠、醋酸钾、硝酸铝和钴盐溶于去离子水,完全溶解后过滤;所述的钴盐为醋酸钴、硝酸钴或硫酸钴中的一种。

[0009] c. 制备掺钴溶胶:将步骤a中所得的硅硼溶胶与乙醇混合,摇匀,再将步骤b所得的盐溶液缓慢加入硅硼溶胶中,混合均匀;

d. 制备掺钴凝胶:将步骤c中所得的掺钴溶胶密封,放置在恒温干燥箱中进行凝胶化和老化,得到掺钴湿凝胶,然后将掺钴湿凝胶倒入培养皿中捣成约1cm³的块状,放置在恒温干燥箱进行干燥,得到所需的掺钴凝胶。

[0010] 所述的步骤a中的正硅酸乙酯、硼酸三丁酯、水和乙醇的体积比为12: 6: 2: 9。

[0011] 所述的步骤b中的盐溶液的摩尔比为硝酸铝:醋酸锂:醋酸钠:醋酸钾:钴盐=43:1088:470:24:(7~182)。

[0012] 所述的步骤c中的硅硼溶胶、乙醇、盐溶液的体积比为29:6:11。

[0013] 所述的步骤d的凝胶老化温度为80°C~120°C,干燥温度为80°C~120°C。

[0014] 本发明的掺钴凝胶及其制备方法具有如下优点:

1. 本发明的掺钴凝胶制备方法采用先酸后碱两步催化水解的技术路线,使得掺钴溶胶的制备过程便捷、可控。前期在亚化学计量的水以及酸性条件下得到部分水解的硅硼溶胶,其水解、缩聚反应慢,稳定性好,可以长时间放置并有利于引入盐溶液后形成均匀的混合溶胶。加入盐溶液后,在碱性条件下缩聚反应速率大大增加,缩短了凝胶化时间。

[0015] 2. 本发明的掺钴凝胶制备方法通过改变原料组分和含量能够获得对掺钴空心玻璃微球的性能可调控的掺钴凝胶。例如,改变掺钴浓度可以对掺钴空心玻璃微球的光致释氢响应速率进行调控;增加正硅酸乙酯或硝酸铝的含量可以提高掺钴空心玻璃微球的化学稳定性和机械强度;增加硼酸三丁酯的用量则能够提高掺钴空心玻璃微球的化学稳定性和机械性能,同时降低掺钴空心玻璃微球的熔融温度、黏度、表面张力和析晶倾向等;提高碱金属盐的含量可以降低掺钴空心玻璃微球的熔融温度、黏度和析晶倾向,但同时也会降低掺钴空心玻璃微球的化学稳定性和机械强度。

具体实施方式

[0016] 下面结合实施例具体说明本发明方法。

[0017] 以下实施例仅用于说明本发明,而并非对本发明的限制。有关技术领域的人员在不脱离本发明的精神和范围的情况下,还可以做出各种变化、替换和变型,因此同等的技术方案也属于本发明的范畴。

[0018] 实施例中的掺钴凝胶的组分见表1。

[0019] 实施例1

本实施例包括以下步骤:

(1)取90mL无水乙醇加入圆底烧瓶,将120mL正硅酸乙酯和60mL硼酸三丁酯加入乙醇溶剂中,加入20mL去离子水,滴加盐酸调节溶液pH值为3~5,在60°C恒温油浴搅拌锅中水解7h,搅拌速率为220r/min,得到约290mL硅硼溶胶;

(2)在室温下,将22.20gLiAc·2H₂O、12.80gNaAc·3H₂O、0.47gKAc、3.20gAlNO₃·9H₂O和0.40gCo(NO₃)₂·6H₂O搅拌溶于80mL去离子水,过滤得到约110mL盐溶液;获得的盐溶液的摩尔比为硝酸铝:醋酸锂:醋酸钠:醋酸钾:钴盐=43:1088:470:24:182;

(3)先将步骤(1)制备的部分水解的硅硼溶胶加入60mL乙醇中,再将步骤(2)制备的盐溶液分多次加入硅硼溶胶中,摇匀,得到掺钴溶胶;该步骤中硅硼溶胶:乙醇:盐溶液的体积比为29:6:11;

(4)将步骤(3)制备的掺钴溶胶密封,放置在120°C恒温干燥箱中老化24h,然后将掺钴湿凝胶倒入培养皿中,捣成块状,放置在120°C恒温干燥箱中干燥24h,得到浅粉色的掺钴凝胶。

[0020] 实施例2

本实施例包括以下步骤:

(1)取45mL无水乙醇加入圆底烧瓶,将60mL正硅酸乙酯和30mL硼酸三丁酯加入乙醇溶剂中,加入10mL去离子水,滴加盐酸调节溶液pH值为3~5,在60°C恒温油浴搅拌锅中水解6h,搅拌速率为220r/min,得到约145mL硅硼溶胶;

(2)在室温下,将11.10gLiAc·2H₂O、6.40gNaAc·3H₂O、0.24gKAc、1.60gAlNO₃·9H₂O和2.05gCoSO₄·7H₂O搅拌溶于40mL去离子水,过滤得到约55mL盐溶液;获得的盐溶液的摩尔比为硝酸铝:醋酸锂:醋酸钠:醋酸钾:钴盐=43:1088:470:24:73;

(3)先将步骤(1)制备的部分水解的硅硼溶胶加入30mL乙醇中,再将步骤(2)制备的盐溶液分多次加入硅硼溶胶中,摇匀,得到掺钴溶胶;该步骤中硅硼溶胶:乙醇:盐溶液的体积比为29:6:11;

(4)将步骤(3)制备的掺钴溶胶密封,放置在100°C恒温干燥箱中老化36h,然后将掺钴湿凝胶倒入培养皿中,捣成块状,放置在100°C恒温干燥箱中干燥24h,得到浅紫色的掺钴凝胶。

[0021] 实施例3

本实施例包括以下步骤:

(1)取90mL无水乙醇加入圆底烧瓶,将120mL正硅酸乙酯和60mL硼酸三丁酯加入乙醇溶剂中,加入20mL去离子水,滴加盐酸调节溶液pH值为3~5,在60°C恒温油浴搅拌锅中水解7h,搅拌速率为220r/min,得到约290mL硅硼溶胶;

(2)在室温下,将22.20gLiAc·2H₂O、12.80gNaAc·3H₂O、0.47gKAc、3.20gAlNO₃·9H₂O和4.54gCoAc₂·4H₂O搅拌溶于80mL去离子水,过滤得到约110mL盐溶液;获得的盐溶液的摩尔比为硝酸铝:醋酸锂:醋酸钠:醋酸钾:钴盐=43:1088:470:24:7;

(3)先将步骤(1)制备的部分水解的硅硼溶胶加入60mL乙醇中,再将步骤(2)制备的盐溶液分多次加入硅硼溶胶中,摇匀,得到掺钴溶胶;该步骤中硅硼溶胶:乙醇:盐溶液的体积比为29:6:11;

(4)将步骤(3)制备的掺钴溶胶密封,放置在80°C恒温干燥箱中老化48h,然后将掺钴湿凝胶倒入培养皿中,捣成块状,放置在80°C恒温干燥箱中干燥24h,得到浅紫色的掺钴凝胶。

[0022] 表1

实施例	掺杂组分的组分(wt.%)							总计
	SiO ₂	B ₂ O ₃	CoO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	
实施例1	65.1	15.6	5.5	6.5	5.9	0.5	0.9	100%
实施例2	67.3	16.2	2.3	6.7	6.1	0.5	0.9	100%
实施例3	68.8	16.5	0.2	6.9	6.2	0.5	0.9	100%