



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102764617 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201210235632. 7

(22) 申请日 2012. 07. 09

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市北郊未央大学园
区

(72) 发明人 刘辉 李广军 朱振峰 李军奇
何选盟

(74) 专利代理机构 西安弘理专利事务所 61214
代理人 罗笛

(51) Int. Cl.

B01J 13/02(2006. 01)

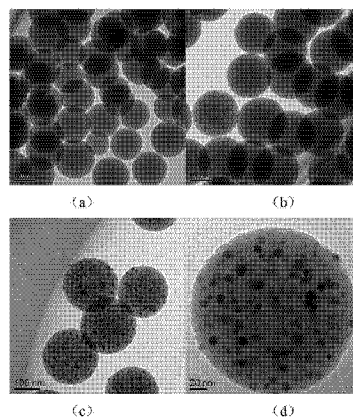
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种负载银二氧化硅微球功能材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开的一种负载银二氧化硅微球功能材料的制备方法,用化学腐蚀和金属盐热解法制备单分散、均匀、球形复合负载金属银二氧化硅功能颗粒,这种颗粒是在作为内核的单分散、多孔的球形二氧化硅颗粒上均匀负载粒径为5~50nm的纳米金属银,使原二氧化硅颗粒具有纳米银颗粒具有的特殊性质。本发明所得到的颗粒纯度高,单分散性良好,且产物的尺寸可通过反应条件加以控制,具有广阔的应用前景。本发明制备方法工艺简单环保,原料及设备廉价易得,成本低。合成时间短效率高,有很大的工业化生产前景。



1. 一种负载银二氧化硅微球功能材料的制备方法,其特征在于,具体按照以下步骤实施:

步骤1:将无水乙醇溶于去离子水得到质量浓度为57%的溶液,将正硅酸乙酯加入到上述溶液中,正硅酸乙酯与溶液的体积比为1:20,磁力搅拌,在搅拌的状态下向混合溶液中加入浓度为25%-28%的氨水,氨水与混合溶液的体积比为1:20,持续搅拌反应12h,离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗,在80°C烘箱中干燥得到纯白色粉末;

步骤2:将步骤1得到的纯白色粉末分散在去离子水中,使得白色粉末的质量-体积浓度为0.4-1.6g:40-120mL,超声分散20min,然后加入聚乙烯吡咯烷酮,聚乙烯吡咯烷酮与上述溶液的比例为3-9g:40-120mL,室温下磁力搅拌3h,将得到的混合溶液置于20~60°C的水浴锅中,并按照浓度为2.0g/100mL向混合溶液中加入腐蚀剂,磁力搅拌,反应1h,离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗,得到白色粉末;

步骤3:将步骤2得到的白色粉末分散在无水乙醇中,使得白色粉末的质量-体积浓度为1g:80mL,加入浓度为1g/100mL的AgNO₃溶液,AgNO₃溶液与上述溶液的体积比为5:4-15:4,控制温度为20~60°C,搅拌蒸发干燥,得到墨绿色粉末;

步骤4:将步骤3得到的墨绿色粉体置于马弗炉中于空气气氛煅烧处理,得到负载银二氧化硅微球功能材料。

2. 根据权利要求1所述的负载银二氧化硅微球功能材料的制备方法,其特征在于,所述的步骤2中的腐蚀剂采用氢氧化钠或硼氢化钠中的一种或者两种的混合物。

3. 根据权利要求1所述的负载银二氧化硅微球功能材料的制备方法,其特征在于,所述的步骤4中的煅烧处理,采用的升温制度为:300°C以前升温速率为2°C/min,300°C至500°C升温速率为1°C/min,并于500°C保持2小时,随后自然冷却至室温。

4. 根据权利要求1所述的负载银二氧化硅微球功能材料的制备方法,其特征在于,所述的步骤4中制备得到的负载银二氧化硅微球功能材料的内核二氧化硅的直径为200~300nm,负载银的粒径为200~350nm。

一种负载银二氧化硅微球功能材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合材料制备技术领域,涉及一种负载银微球材料的制备方法,具体涉及一种负载银二氧化硅微球功能材料的制备方法。

背景技术

[0002] 纳米金属银由于其具有的高表面活性和表面能,而具有抗静电、杀菌和催化等特殊性质,可广泛的应用于催化剂材料和抗菌材料等多个领域。但是采用传统的化学分解或还原的方法制备的银粉一般颗粒的粒径较大,且分布范围较宽,颗粒形状不规则,并易发生团聚,从而影响了纳米金属银特殊性质的发挥。因此目前多有采用二氧化硅作为载体制备纳米级金属银的文献报道。此类方法中所采用的载体多为实心或介孔二氧化硅,而在实际的应用过程中实心二氧化硅负载金属银复合材料由于多采用单纯的物理吸附的原则,使得在应用的过程中已发生纳米金属银与载体的剥离现象;而介孔二氧化硅负载金属银由于介孔的孔道较小,从而影响了金属银与目标物质的接触。这些都限制了纳米金属银功能的进一步发挥。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种负载银二氧化硅微球功能材料的制备方法,解决了纳米二氧化硅的分散性与聚合物、有机基体的相容性问题,并对其表面进行表面改性,减弱二氧化硅表面的极性,降低二氧化硅表面的能态,以提高纳米粒子与基体间的相容性。

[0004] 本发明所采用的技术方案是,一种负载银二氧化硅微球功能材料的制备方法,具体按照以下步骤实施:

[0005] 步骤1:将无水乙醇溶于去离子水得到质量浓度为57%的溶液,将正硅酸乙酯加入到上述溶液中,正硅酸乙酯与溶液的体积比为1:20,磁力搅拌,在搅拌的状态下向混合溶液中加入浓度为25%-28%的氨水,氨水与混合溶液的体积比为1:20,持续搅拌反应12h,离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗,在80℃烘箱中干燥得到纯白色粉末;

[0006] 步骤2:将步骤1得到的纯白色粉末分散在去离子水中,使得白色粉末的质量-体积浓度为0.4-1.6g:40-120mL,超声分散20min,然后加入聚乙烯吡咯烷酮,聚乙烯吡咯烷酮与上述溶液的比例为3-9g:40-120mL,室温下磁力搅拌3h,将得到的混合溶液置于20~60℃的水浴锅中,并按照浓度为2.0g/100mL向混合溶液中加入腐蚀剂,磁力搅拌,反应1h,离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗,得到白色粉末;

[0007] 步骤3:将步骤2得到的白色粉末分散在无水乙醇中,使得白色粉末的质量-体积浓度为1g:80mL,加入浓度为1g/100mL的AgNO₃溶液,AgNO₃溶液与上述溶液的体积比为5:4-15:4,控制温度为20~60℃,搅拌蒸发干燥,得到墨绿色粉末;

[0008] 步骤4:将步骤3得到的墨绿色粉体置于马弗炉中于空气气氛煅烧处理,得到负载银二氧化硅微球功能材料。

[0009] 本发明的特点还在于,

[0010] 其中的步骤 2 中的腐蚀剂采用氢氧化钠或硼氢化钠中的一种或者两种的混合物。

[0011] 其中的步骤 4 中的煅烧处理,采用的升温制度为:300℃以前升温速率为 2℃/min,300℃至 500℃升温速率为 1℃/min,并于 500℃保持 2 小时,随后自然冷却至室温。

[0012] 其中的步骤 4 中制备得到的负载银二氧化硅微球功能材料的内核二氧化硅的直径为 200~300nm,负载银的粒径为 200~350nm。

[0013] 本发明的有益效果是:本发明中所使用的试剂均廉价易得,可工业化生产,不含有对人体或环境有毒害物质,是一种“绿色”实用的合成方法。具有无污染,操作简单,合成效率高,能耗低的优点。极具有工业化生产的条件。

[0014] 本发明中二氧化硅腐蚀所使用氢氧化钠和硼氢化钠的量,以及腐蚀温度和时间对多孔结构二氧化硅微球的形貌和孔径有巨大影响。银盐溶液的加入量和蒸发沉积温度对负载银二氧化硅微球形貌及银颗粒的大小和形貌有重大影响。

附图说明

[0015] 图 1 是本发明实施例 1 制得的负载银二氧化硅微球功能材料的透射电镜照片,其中,a 是二氧化硅微球透射电镜照片;b 是腐蚀后二氧化硅微球透射电镜照片;c 和 d 是负载银二氧化硅微球不同放大倍数的透射电镜照片;

[0016] 图 2 是本发明实施例 2 所得产物的 XRD 图谱;

[0017] 图 3 是本发明实施例 3 制得的负载银二氧化硅微球功能材料的透射电镜照片;

[0018] 图 4 是本发明实施例 4 制得的负载银二氧化硅微球功能材料的透射电镜照片。

具体实施方式

[0019] 下面结合附图和具体实施方式对本发明进行详细说明。

[0020] 本发明一种负载银二氧化硅微球功能材料的制备方法,通过四步操作所得,产物形貌均一,单分散良好,银的负载量可方便控制,负载上的银不易剥落。微球的直径为 200~300nm,负载银颗粒的形貌和大小可以通过沉积温度和银盐浓度调节。

[0021] 本发明制备负载银二氧化硅微球功能材料的方法,具体按照以下步骤进行:

[0022] 步骤 1:将 18mL 正硅酸乙酯加入到 260mL 无水乙醇和 99mL 去离子水组成的混合溶剂中,并磁力搅拌。在搅拌的状态下向混合液中加入 18mL 氨水(25%~28%),持续搅拌反应 12h。离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗,而后 80℃烘箱中干燥得到纯白色的粉末。

[0023] 步骤 2:将 0.8g 步骤 1 所得到的纯白色粉末分散在 80mL 去离子水中,超声分散 20min。然后向其中加入 6g 聚乙烯吡咯烷酮,室温下磁力搅拌 3h。将混合溶液置于 20~60℃的水浴锅中,并向其中加入 40mL (2.0g/100mL)的腐蚀剂,并磁力搅拌,反应 1h。将此溶液离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗,得到白色粉末。

[0024] 步骤 3:将 0.5g 步骤 2 所得到的白色粉末分散在 40mL 无水乙醇中,向其中加入 100mL 浓度为 1g/100mL 的 AgNO₃ 溶液。控制温度 20~60℃搅拌蒸发干燥,得到一墨绿色粉末。

[0025] 步骤 4:将步骤 3 所得到的墨绿色粉末置于马弗炉中于空气气氛煅烧处理。其中升温制度为 300℃以前升温速率为 2℃/min,300℃至 500℃升温速率为 1℃/min,并于 500℃保持 2 小时,随后自然冷却至室温,即可得到负载银二氧化硅微球功能材料。

[0026] 其中步骤 2 中所用的腐蚀剂可以是氢氧化钠和硼氢化钠中的一种或者其混合物。

[0027] 实施例 1

[0028] 将 18mL 正硅酸乙酯加入到 260mL 无水乙醇和 99mL 去离子水组成的混合溶剂中, 并磁力搅拌。在搅拌的状态下向混合液中加入 18mL 氨水(25%~28%), 持续搅拌反应 12h。离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗。而后 80℃ 烘箱干燥即可得纯白色粉末。将 0.8g 纯白色粉末分散在 80mL 去离子水中, 超声分散 20min。然后向其中加入 3g 聚乙烯吡咯烷酮, 室温下磁力搅拌 3h。后将混合溶液置于 30℃ 水浴锅中, 并向其中加入 40mL(2.0g/100mL)NaOH 溶液, 并磁力搅拌, 反应 1h。将此溶液离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗。即得到白色粉末。将 0.5g 上述白色粉末分散于 40mL 无水乙醇中, 向其中加入 100mL 浓度为 1g/100mL 的 AgNO_3 溶液。20℃ 搅拌蒸发干燥, 得到墨绿色粉末。将所得墨绿色粉体置于马弗炉中于空气气氛煅烧处理。其中升温制度为 300℃ 以前升温速率为 2℃ /min, 300℃ 至 500℃ 升温速率为 1℃ /min, 并于 500℃ 保持 2 小时, 随后自然冷却至室温, 即可得到负载银二氧化硅微球功能材料。图 1a 是二氧化硅微球透射电镜照片; b 是腐蚀后二氧化硅微球透射电镜照片; c 和 d 分别是负载银二氧化硅微球的透射电镜照片, 从图中可以看出所制备的负载银二氧化硅微球形貌均一, 银颗粒分布均匀, 单分散性良好, 微球大小 200nm 左右。

[0029] 实施例 2

[0030] 将 18mL 正硅酸乙酯加入到 260mL 无水乙醇和 99mL 去离子水组成的混合溶剂中, 并磁力搅拌。在搅拌的状态下向混合液中加入 18mL 氨水(25%~28%), 持续搅拌反应 12h。离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗。而后 80℃ 烘箱干燥即可得纯白色粉末。将 0.4g 纯白色粉末分散在 40mL 去离子水中, 超声分散 20min。然后向其中加入 6g 聚乙烯吡咯烷酮, 室温下磁力搅拌 3h。后将混合溶液置于 20℃ 水浴锅中, 并向其中加入 40mL (2.0g/100mL) 硼氢化钠溶液, 并磁力搅拌, 反应 1h。将此溶液离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗。即得到白色粉末。将 0.5g 上述白色粉末分散于 40mL 无水乙醇中, 向其中加入 100mL 浓度为 1g/100mL 的 AgNO_3 溶液。40℃ 搅拌蒸发干燥, 得到墨绿色粉末。将所得墨绿色粉体置于马弗炉中于空气气氛煅烧处理。其中升温制度为 300℃ 以前升温速率为 2℃ /min, 300℃ 至 500℃ 升温速率为 1℃ /min, 并于 500℃ 保持 2 小时, 随后自然冷却至室温, 即可得到负载银二氧化硅微球功能材料。图 2 所示为所制备的负载银二氧化硅微球的 XRD 图谱。

[0031] 实施例 3

[0032] 将 18mL 正硅酸乙酯加入到 260mL 无水乙醇和 99mL 去离子水组成的混合溶剂中, 并磁力搅拌。在搅拌的状态下向混合液中加入 18mL 氨水(25%~28%), 持续搅拌反应 12h。离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗。而后 80℃ 烘箱干燥即可得纯白色粉末。将 0.8g 纯白色粉末分散在 80mL 去离子水中, 超声分散 20min。然后向其中加入 6g 聚乙烯吡咯烷酮, 室温下磁力搅拌 3h。后将混合溶液置于 60℃ 水浴锅中, 并向其中加入 40mL(2.0g/100mL)NaOH 溶液, 并磁力搅拌, 反应 1h。将此溶液离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗。即得到白色粉末。将 0.5g 上述白色粉末分散于 40mL 无水乙醇中, 向其中加入 100mL 浓度为 1g/100mL 的 AgNO_3 溶液。30℃ 搅拌蒸发干燥, 得到墨绿色粉末。将所得墨绿色粉体置于马弗炉中于空气气氛煅烧处理。其中升温制度为 300℃ 以前升温速率为 2℃ /min, 300℃ 至 500℃ 升温速率为 1℃ /min, 并于 500℃ 保持 2 小时, 随后自然冷却至室温, 即可得到负载银二氧化硅微球功能材料。图 3 是制得的负载银二氧化硅微球功能材料的透射电镜照片, 从图中可以看

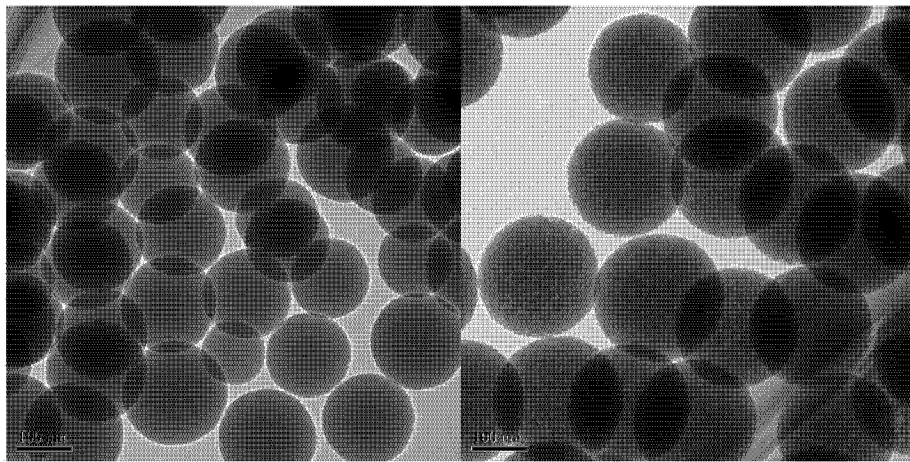
出二氧化硅微球表面负载了大量的纳米银小颗粒,并且这些小颗粒均匀的分布在二氧化硅微球的表面。

[0033] 实施例 4

[0034] 将 18mL 正硅酸乙酯加入到 260mL 无水乙醇和 99mL 去离子水组成的混合溶剂中,并磁力搅拌。在搅拌的状态下向混合液中加入 18mL 氨水(25%~28%),持续搅拌反应 12h。离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗。而后 80℃烘箱干燥即可得纯白色粉末。将 0.8g 纯白色粉末分散在 80mL 去离子水中,超声分散 20min。然后向其中加入 6g 聚乙烯吡咯烷酮,室温下磁力搅拌 3h。后将混合溶液置于 30℃水浴锅中,并向其中加入 40mL (2.0g/100mL) 氢氧化钠和硼氢化钠的混合溶液,并磁力搅拌,反应 1h。将此溶液离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗。即得到白色粉末。将 0.5g 上述白色粉末分散于 40mL 无水乙醇中,向其中加入 150mL 浓度为 1g/100mL 的 AgNO_3 溶液。60℃搅拌蒸发干燥,得到墨绿色粉末。将所得墨绿色粉体置于马弗炉中于空气气氛煅烧处理。其中升温制度为 300℃以前升温速率为 2℃/min,300℃至 500℃升温速率为 1℃/min,并于 500℃保持 2 小时,随后自然冷却至室温,即可得到负载银二氧化硅微球功能材料。图 4 是制得的负载银二氧化硅微球功能材料的透射电镜照片,从图中可以看出二氧化硅微球表面负载了大量的纳米银颗粒,纳米银颗粒的尺寸为 50nm 左右,并且这些颗粒均匀的分布在二氧化硅微球的表面。

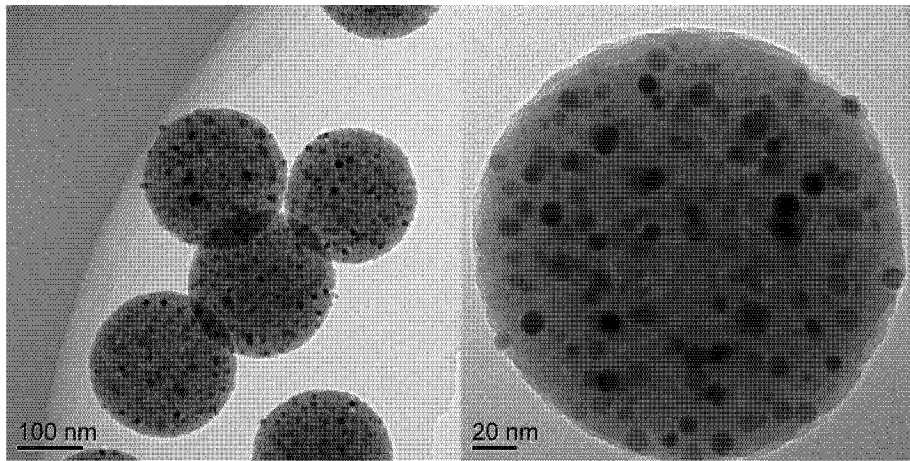
[0035] 实施例 5

[0036] 将 18mL 正硅酸乙酯加入到 260mL 无水乙醇和 99mL 去离子水组成的混合溶剂中,并磁力搅拌。在搅拌的状态下向混合液中加入 18mL 氨水(25%~28%),持续搅拌反应 12h。离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗。而后 80℃烘箱干燥即可得纯白色粉末。将 1.6g 纯白色粉末分散在 120mL 去离子水中,超声分散 20min。然后向其中加入 9g 聚乙烯吡咯烷酮,室温下磁力搅拌 3h。后将混合溶液置于 40℃水浴锅中,并向其中加入 40mL (2.0g/100mL) NaOH 溶液,并磁力搅拌,反应 1h。将此溶液离心并用无水乙醇和去离子水依次清洗。即得到白色粉末。将 0.5g 上述白色粉末分散于 40mL 无水乙醇中,向其中加入 50mL 浓度为 1g/100mL 的 AgNO_3 溶液。40℃搅拌蒸发干燥,得到墨绿色粉末。将所得墨绿色粉体置于马弗炉中于空气气氛煅烧处理。其中升温制度为 300℃以前升温速率为 2℃/min,300℃至 500℃升温速率为 1℃/min,并于 500℃保持 2 小时,随后自然冷却至室温,即可得到负载银二氧化硅微球功能材料。



(a)

(b)



(c)

(d)

图 1

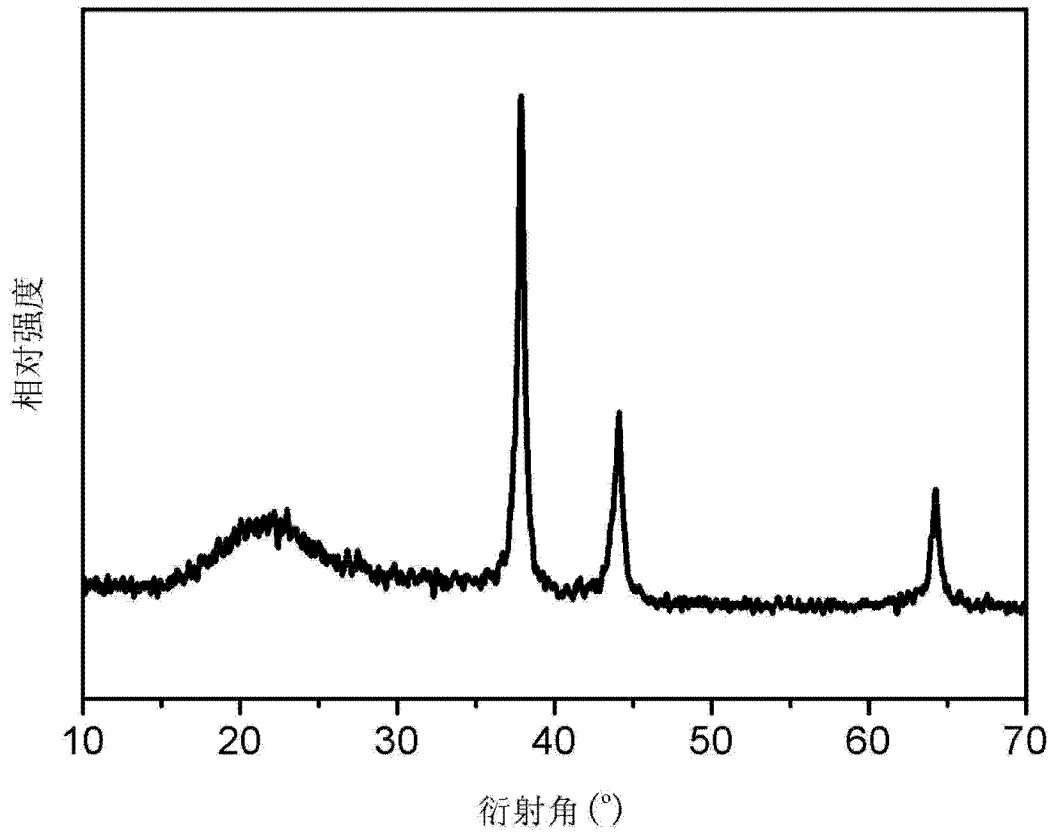


图 2

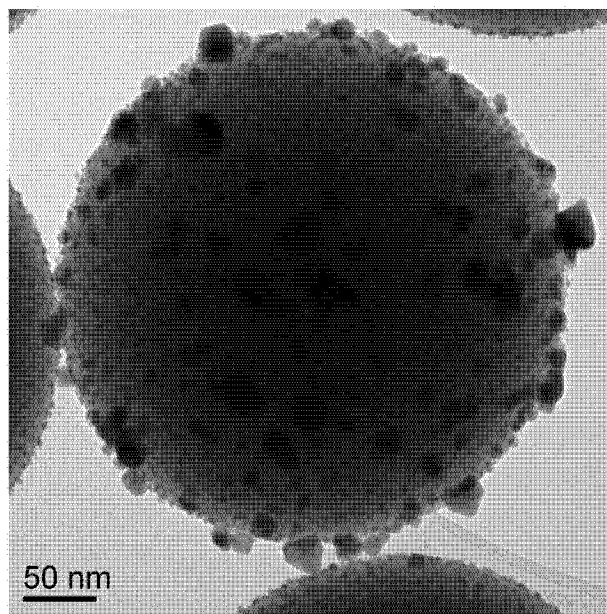


图 3

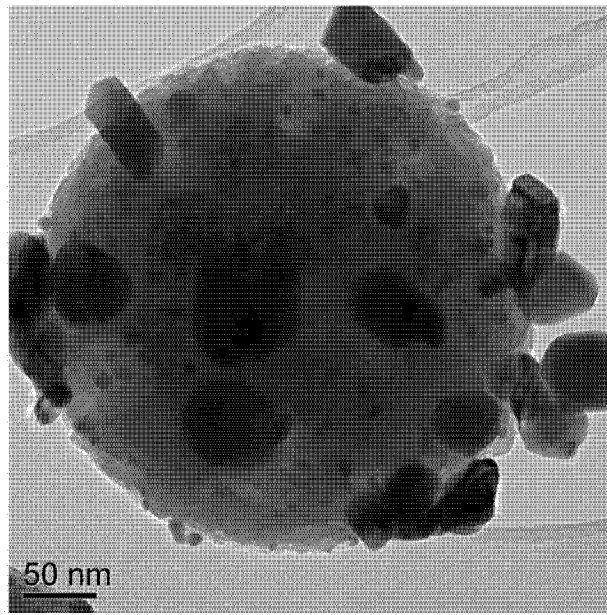


图 4