



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110655827 B

(45) 授权公告日 2022.06.14

(21) 申请号 201810685133.5

C08L 1/28 (2006.01)

(22) 申请日 2018.06.28

C09D 11/30 (2014.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01F 31/80 (2022.01)

申请公布号 CN 110655827 A

B01J 19/10 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.01.07

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国科学院青岛生物能源与过程研究所

CN 102836435 A, 2012.12.26

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路189号

CN 107452436 A, 2017.12.08

EP 0155831 A2, 1985.09.25

(72) 发明人 李朝旭 李明杰 李现凯

FR 2258918 A1, 1975.09.26

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

CN 105108162 A, 2015.12.02

CN 108192576 A, 2018.06.22

专利代理师 李颖

Yue Lu et al. Transformable liquid-metal nanomedicine.《NATURE COMMUNICATIONS》.NATURE PUBLISHING GROUP, MACMILLAN BUILDING, 2015, 第6卷1-10.

(51) Int. Cl.

审查员 罗巧悦

C08K 3/08 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

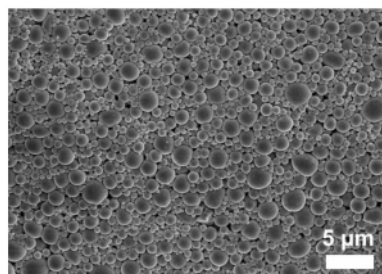
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种微米或纳米级液态金属水基分散液及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及液态金属分散液的制备方法,尤其涉及一种利用微凝胶作为保护层制备稳定保存的微米或纳米级液态金属水基分散液及其制备。将液态金属加入至可溶性天然高分子分散液中,混匀后低温超声空化,即得到粒径大小统一、分散均匀的分散液;其中,所述可溶性天然高分子分散液为可溶性高分子和水基溶液组成;其中可溶性高分子为海藻酸钠(SA)、透明质酸(HA)、羧甲基纤维素钠(CMC)、季胺化壳聚糖(Qch)中的一种或多种。本发明方法所制备的液态金属分散液具有制备高效、粒径可调、稳定分散、长期保存、生物相容性高等特点。可用作导电“墨水”并用于印刷电子技术、可穿戴传感器、驱动器或生物医用导电部件等领域。



1. 一种微米或纳米级液态金属水基分散液的制备方法,其特征在于:将液态金属加入至可溶性天然高分子分散液中,混匀后低温超声空化,即得到粒径大小统一、分散均匀的分散液;其中,所述可溶性天然高分子分散液为可溶性高分子和水基溶液组成;其中可溶性高分子为海藻酸钠(SA)、透明质酸(HA)、羧甲基纤维素钠(CMC)、季胺化壳聚糖(Qch)中的一种或多种;

具体为:

1) 将可溶性天然高分子分散于水基溶液中,得到质量浓度为0.001 wt%-20 wt%的分散液;

2) 将液态金属加入到步骤1)中的分散液中混匀;其中,液态金属与可溶性高分子的质量比为100:1-2:1;

3) 于低温、通过超声空化的方法使上述步骤2)所得混匀溶液中液态金属得以分裂,形成微米或纳米化小球;

4) 将步骤3)超声得到的分散液通过离心除去较大的颗粒,得到粒径大小统一、分散均匀的分散液;

所述离心除去较大的颗粒后所得粒径大小统一、分散均匀、在惰性气体下可长期保存的分散液于容器中通入惰性气体,待氧气排出后密封长期保存;

所述低温、超声空化为0-70℃,超声的功率 ≥ 100 W,超声时间 ≥ 30 s。

2. 按权利要求1所述的微米或纳米级液态金属水基分散液的制备方法,其特征在于:所述可溶性天然高分子分散液为可溶性高分子和凝胶因子的混合;其中,凝胶因子为镓离子、铟离子、锡离子、钙离子、铁离子、戊二醛、甲醛、环氧氯丙烷、乙二胺、植酸中的一种或多种。

3. 按权利要求1所述的微米或纳米级液态金属水基分散液的制备方法,其特征在于:所述水基溶液为水、水与有机溶剂的混合液,水基溶液pH控制在4-10之间;其中,有机溶剂为乙醇、丙三醇、乙二醇、丙酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等一种或几种的混合。

4. 按权利要求1所述的微米或纳米级液态金属水基分散液的制备方法,其特征在于:所述液态金属为液态的金属单质或液态金属的合金,其熔点在0-100℃。

5. 按权利要求4所述的微米或纳米级液态金属水基分散液的制备方法,其特征在于:所述液体金属选自镓(Ga)、铟(In)、汞(Hg)或所述金属的合金。

6. 按权利要求1所述的微米或纳米级液态金属水基分散液的制备方法,其特征在于:所述离心为转速为1-2000转/分钟,离心的时间为5-10 min。

7. 一种权利要求1所述的制备方法 所得微米或纳米级液态金属水基分散液,其特征在于:按权利要求1所述的制备方法获得的微米或纳米级液态金属水基分散液,其内部颗粒参数表征为:颗粒大小为5 nm-50 μm ,壳层厚度为0.01 nm-500 nm。

一种微米或纳米级液态金属水基分散液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及液态金属分散液的制备方法,尤其涉及一种利用微凝胶作为保护层制备稳定保存的微米或纳米级液态金属水基分散液及其制备。

背景技术

[0002] 液态金属是一种在常温下呈现为液态的纯金属或合金,由于液态金属在受外力作用下比较容易变形且具有很好的流动性,因此在柔性电子领域得到广泛的应用。另外,液态金属具有一系列的优异特性,例如低蒸气压、低毒、高导电性和低粘性等,使其在可拉伸电子器件、化学传感器、微型开关、3D印刷结构、导电复合材料、喷墨打印墨水、3D微电极等方面具有广泛的应用,也是当前新材料科学的研究热点之一。

[0003] 由于液态金属的表面张力较高(例如镓铟合金的表面张力为 624mN m^{-1}),在不同的基底上的亲和力较低,无法形成连续的导电通路。因此,通过制备金属颗粒微纳米化的方法,然后制备导电墨水是发展印刷电子的一种方法。例如文献(Advanced Materials, 2015, 27(14):2355.)给出通过超声的方法将液态镓铟合金分散在含有表面活性剂(3-巯基丙酸乙酯)的乙醇溶液中,然后通过压力烧结的方法,制备导电的功能性手套。但是,制备出来的液态金属分散液并不稳定,在空气中存放的时间较长时会发生物理性沉降和化学性变质;使用的分散液中含有毒性较大有机溶剂,在使用过程中存在危险性;并且通过滴涂方法制备的薄膜中会有微小的裂痕。

[0004] 经过对现有技术的检索发现,专利文献号CN 103068939 A公开日2013-04-24,公开了一种液态金属乳液的制备方法,包括:将液态金属引入到溶剂中,加热,然后加入表面活性剂超声反应后得到液态金属乳液,所述液态金属为镓、铟和它们的合金,所述溶剂为烷基硫醇的溶剂。但该现有技术与本发明相比的缺陷和不足在于溶剂选择的毒性大,稳定性差,不易进行进一步加工及后续使用。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的缺点,本发明提供一种操作简单,成本低廉,可长时间保存,便于工业化生产的利用微凝胶作为保护层制备稳定保存的微米或纳米级液态金属水基分散液及其制备。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用技术方案为:

[0007] 一种微米或纳米级液态金属水基分散液的制备方法,将液态金属加入至可溶性天然高分子分散液中,混匀后低温超声空化,即得到粒径大小统一、分散均匀的分散液;其中,所述可溶性天然高分子分散液为可溶性高分子和水基溶液组成;其中可溶性高分子为海藻酸钠(SA)、透明质酸(HA)、羧甲基纤维素钠(CMC)、季胺化壳聚糖(Qch)中的一种或多种;当混合时为带同种电荷的高分子以任意比例共混使用;或,带不同种电荷的高分子混合,混合时任意一种电荷的高分子过量添加。

[0008] 进一步的说所述可溶性天然高分子分散液在超声分散过程中可还以加入凝胶(交

联)因子,使凝胶交联更致密;其中,凝胶因子为镓离子、铟离子、锡离子、钙离子、铁离子、戊二醛、甲醛、环氧氯丙烷、乙二胺、植酸中的一种几种;所述凝胶因子的加入量为天然高分子加入量的0.001wt%-10wt%;

[0009] 进一步的说所述制备方法为:

[0010] 1) 将可溶性天然高分子分散于水基溶液中,得到质量浓度为0.001wt%-20wt%的分散液,例如为0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.3%、0.6%、0.9%、1%、3%、10%等;

[0011] 2) 将液态金属加入到步骤1)中的分散液中混匀;其中,态金属与可溶性高分子的质量比为100:1-2:1;

[0012] 3) 于低温、通过超声空化的方法使上述步骤2)所得混匀溶液中液态金属得以分裂,形成微米或纳米化小球;

[0013] 4) 将步骤3)超声得到的分散液通过离心除去较大的颗粒,得到粒径大小统一、分散均匀的分散液。

[0014] 本发明将可溶性天然高分子与水或其混合溶剂混合均匀后再加入液态金属进行超声分散,使天然高分子尽可能均匀分散,得到分布均匀的溶液,在分散的过程中,液态金属可以超声空化形成纳米颗粒,而天然高分子可以与液体金属逸出的金属离子形成交联以微凝胶的方式形成保护层,防止纳米颗粒与水和水中的氧进一步反应,从而起到保护液态金属微纳米颗粒的作用。可见所述的天然高分子的作用:其一自身可以形成稳定的溶液;其二可以起到与溶液中的金属离子交联的作用,主要是形成微凝胶保护层。

[0015] 所述离心除去较大的颗粒后所得粒径大小统一、分散均匀、在惰性气体下可长期保存的分散液于容器中通入惰性气体,待氧气排出后密封长期保存;其中,惰性气体为氮气、氦气或氩气中的一种或两种。

[0016] 所述水基溶液为水、水与有机溶剂的混合液,水基溶液pH控制在4-10之间;其中,有机溶剂为乙醇、丙三醇、乙二醇、丙酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等一种或几种的混合;优选为纯水或溶液中水的体积分数 $\geq 50\%$ 的混合液(例如体积分数90%水+10%乙醇、体积分数95%水+5%丙酮、体积分数水98%+2%二甲亚砜等)。

[0017] 所述低温、超声空化为0-70℃,超声的功率 $\geq 100\text{W}$ (例如200W、250W、300W、400W等),超声时间 $\geq 30\text{s}$,优选10~60min(例如10min、45min、60min等)。

[0018] 所述液态金属为液态的金属单质或液态金属的合金,其熔点在0-100℃。

[0019] 所述液体金属选自镓(Ga)、铟(In)、汞(Hg)或所述金属的合金,其中合金可为镓铟合金(Ga 75%,In 25%)、镓铟锡合金(Ga 68.5%,In 21.5%,锡10%)等。

[0020] 所述离心为转速为1-2000转/分钟(例如1500转/分钟、1000转/分钟、500转/分钟等),离心的时间为5-10min(例如5min、10min等)。

[0021] 一种微米或纳米级液态金属水基分散液,按所述记载方式制备获得微米或纳米级液态金属水基分散液,其内部颗粒参数表征为:颗粒大小为5nm-50 μm ,壳层厚度为0.01nm-500nm。

[0022] 其中,所述粒径为5-100nm的金属水基分散液可应用于喷墨打印的墨水。

[0023] 所述粒径为100nm-1 μm 的金属水基分散液可应用于制备导电填料,用于传感等领域。

[0024] 所述粒径为1 μm -50 μm 的金属水基分散液可应用于介电弹性体填料。

[0025] 与现有技术相比,本发明制备液态金属分散液的方法具有以下优点:

[0026] 本发明利用可溶性天然高分子溶液作为分散剂,既起到了溶剂分散的作用又起到了形成微凝胶壳层的保护作用,将分散与保护糅合到一起,得到具有金属颗粒可控、稳定性好、可长久保存、生物相容性好的特点的液态金属分散液,其思路设计巧妙,操作简单,运营成本低,适用于规模化生产,所得液态金属分散液可广泛应用于印刷电路、传感器、3D打印电子技术、可穿戴电子器件等领域。

附图说明

[0027] 图1为实施例1所得液态金属分散液中纳米颗粒的扫描电镜图;

[0028] 图2为实施例1所得液态金属分散液中纳米颗粒的放大扫描电镜图片;

[0029] 图3为实施例1所得液态金属分散液纳米颗粒的投射电镜(TEM)图;

[0030] 图4为实施例1所得液态金属分散液保存不同时间的X射线衍射(XRD)谱图,表明长期保存无明显化学变化;

[0031] 图5为实施例1所得的液态金属分散液浸泡聚氨酯泡沫并干燥后在不同的压缩程度下的电阻变化比例;

[0032] 图6为实施例1所得的液态金属分散液浸泡聚氨酯泡沫并干燥后用作手指弯曲传感器的示例图;

[0033] 图7为实施例2所得液态金属分散液中纳米颗粒的扫描电镜图;

[0034] 图8为实施例1所得的液态金属分散液用作喷墨打印墨水:A示例商业化打印机(Canon iP1188);B打印的文字;

[0035] 图9为实施例3所得液态金属分散液中纳米颗粒的扫描电镜图。

具体实施方式

[0036] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅用于帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0037] 本发明利用天然高分子对液体金属进行表面包覆进而溶剂分散和稳定的方法,在水或其复合溶剂中超声镓铟合金或其它液体金属,同时在液体金属表面进行天然高分子凝胶化包覆,进而保护分散的微观液态金属颗粒。本发明方法所制备的液态金属分散液具有制备高效、粒径可调、稳定分散、长期保存、生物相容性高等特点。可用作导电“墨水”并用于印刷电子技术、可穿戴传感器、驱动器或生物医用导电部件等领域。

[0038] 实施例1

[0039] 一种制备可稳定保存的液态金属分散液的方法,包括如下步骤:

[0040] 1) 将90mg海藻酸钠溶于15mL水中,摇荡使其混合均匀,得到质量分数为0.6%的海藻酸钠水溶液;

[0041] 2) 将150mg镓铟合金加入上述海藻酸钠水溶液中,利用功率为200W的超声波破碎仪在20℃的水浴中进行超声15min;

[0042] 3) 将步骤2) 所得灰色溶液放入离心管中,在转速为1000r/min的条件下离心10min;

[0043] 4) 将步骤3) 中的上清液放入样品瓶中,并通入氮气15min,排出内部的氧气进行密

封保存(参见图1-图4)。

[0044] 由图1-4通过扫描电镜、透射电镜和XRD分析知:此例所得的液态金属分散液中的颗粒平均直径大小为200nm,外面具有微凝胶保护层(~20nm),可以防止内部的金属与氧气和水发生反应而变质,并且将其在惰性气体(惰性气体为Ar)下可稳定保存2个月之久。材料粒径较小可以填充到微孔弹性体内(如海绵),经过外压力使金属纳米滴融合,显示出随外加压力大小不同而变化的电阻性质,进而用作传感器材料(图5、图6)。

[0045] 在超声过程中,也可以进入额外交联剂(如二价或多价金属离子Ca²⁺),使外层海藻酸盐交联更加牢固,能够达到类似分散效果。

[0046] 实施例2

[0047] 一种制备可稳定保存的液态金属分散液的方法,包括如下步骤:

[0048] 1) 将15mg海藻酸钠溶于15mL水中,摇荡使其混合均匀,得到质量分数为0.1%的海藻酸钠水溶液;

[0049] 2) 将150mg镓铟合金加入上述海藻酸钠水溶液中,利用功率为300W的超声波破碎仪在20℃的水浴中进行超声30min;

[0050] 3) 将步骤2)所得灰色溶液放入离心管中,在转速为1000r/min的条件下离心10min;

[0051] 4) 将步骤3)中的上清液放入样品瓶中,并通入氮气15min,排出内部的氧气进行密封保存。

[0052] 通过扫描电镜图7分析知:此例所得的液态金属分散液平均直径大小为100nm,外面具有微凝胶保护层,可以防止内部的金属与氧气和水发生反应而变质,并且可以在惰性气体(惰性气体为N₂)下稳定保存2个月之久。此材料粒径在纳米范围内,具有均匀分散性和溶液分散稳定性,可以用作电子墨水,用于打印各种图案或文字,经过进一步压力烧结也可用作电路(图8)。

[0053] 上述实施例中海藻酸钠可与透明子质(同种电荷的物质)按任意比例混合加入水中,而后再添加金属,同样可获得与上述记载相同效果的分散液。

[0054] 实施例3

[0055] 一种制备可稳定保存的液态金属分散液的方法,包括如下步骤:

[0056] 1) 将45mg羧甲基纤维素钠溶于15mL水中,摇荡使其混合均匀,得到质量分数为0.3%的羧甲基纤维素钠水溶液;

[0057] 2) 将150mg镓铟合金加入上述羧甲基纤维素钠水溶液中,利用功率为200W的超声波破碎仪在冰水混合浴中进行超声30min;

[0058] 3) 将步骤2)所得灰色溶液放入离心管中,在转速为1000r/min的条件下离心10min;

[0059] 4) 将步骤3)中的上清液放入样品瓶中,并通入氮气15min,排出内部的氧气进行密封保存。

[0060] 通过扫描电镜图9分析知:此例所得的液态金属分散液平均直径大小为150nm,外面具有微凝胶保护层(~10nm),可以防止内部的金属与氧气和水发生反应而变质,并且可以在惰性气体下(惰性气体为Ar)稳定保存3个月之久。由于凝胶保护层较薄,此种材料可掺杂在弹性体中,对于基体材料的模量影响较小,因此可制备介电弹性体材料。

[0061] 实施例4

[0062] 一种制备可稳定保存的液态金属分散液的方法,包括如下步骤:

[0063] 1) 将450mg羧甲基纤维素钠溶于15mL水中,摇荡使其混合均匀,得到质量分数为3%的羧甲基纤维素钠水溶液;

[0064] 2) 将150mg镓金属加入上述羧甲基纤维素钠水溶液中,利用功率为200W的超声波破碎仪在60℃水浴中进行超声1min;

[0065] 3) 将步骤2) 所得灰色溶液放入离心管中,在转速为1000r/min的条件下离心10min;

[0066] 4) 将步骤3) 中的上清液放入样品瓶中,并通入氮气15min,排出内部的氧气进行密封保存。

[0067] 通过扫描电镜图9分析知:此例所得的液态金属分散液平均直径大小为2 μ m,外面具有微凝胶保护层(~10nm),可以防止内部的金属与氧气和水发生反应而变质,并且可以在惰性气体下(惰性气体为Ar)稳定保存6个月之久。由于粒径较大,凝胶保护层相对较薄,具有更多液滴性质,此种材料可掺杂在弹性体中,制备低模量介电弹性体材料。

[0068] 本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

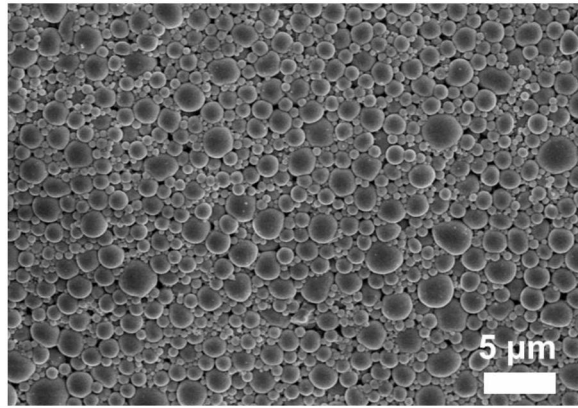


图1

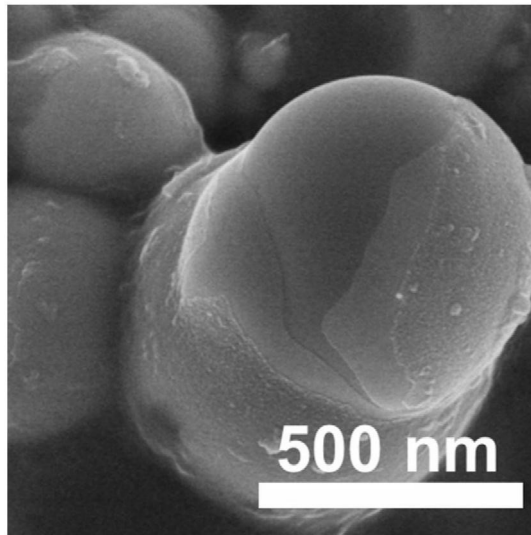


图2

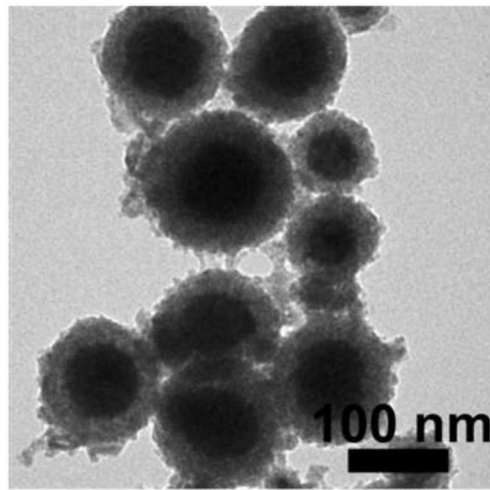


图3

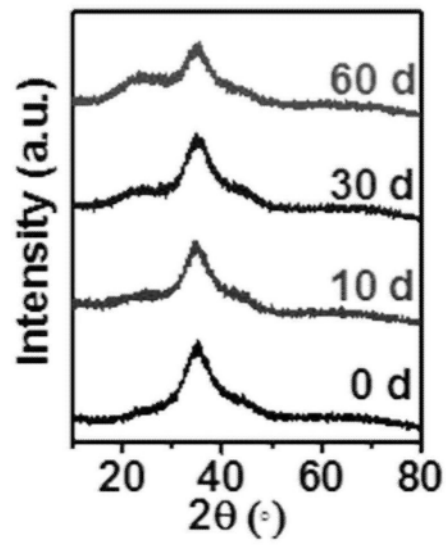


图4

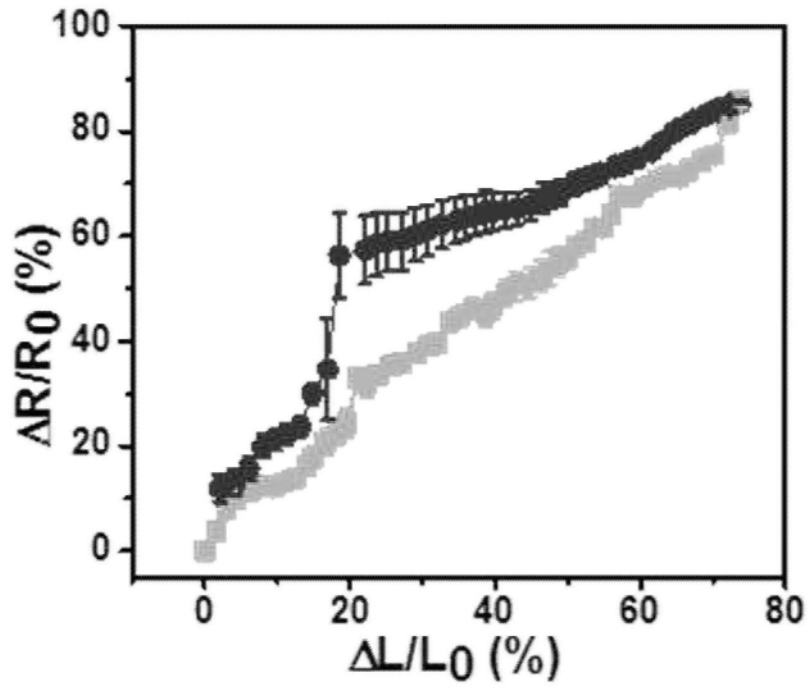


图5

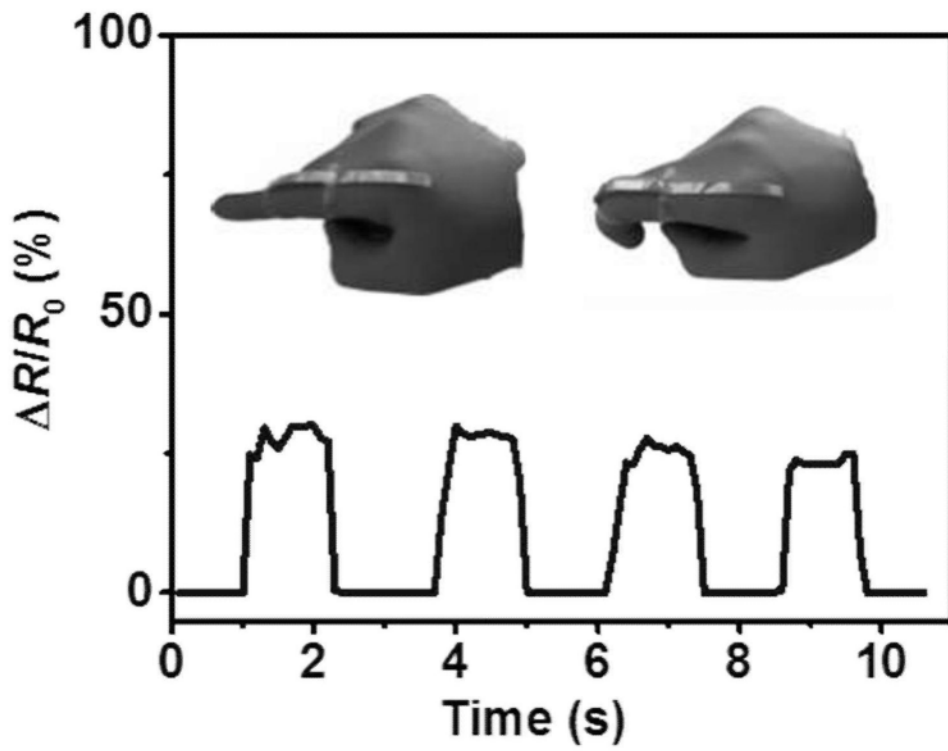


图6

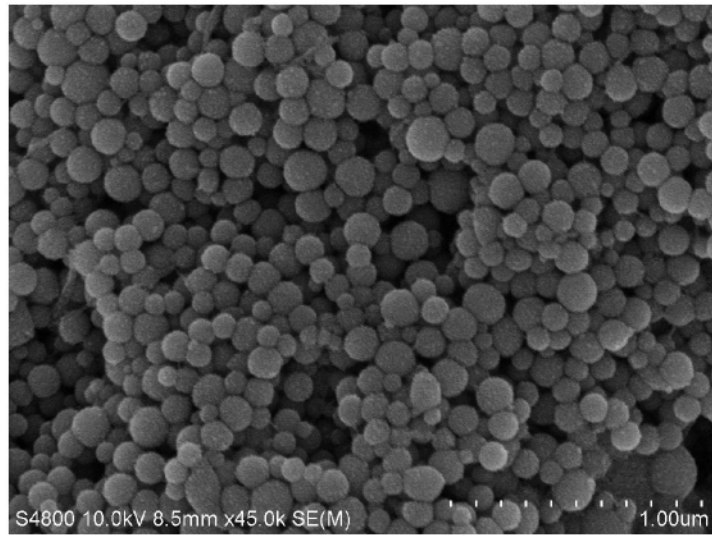


图7

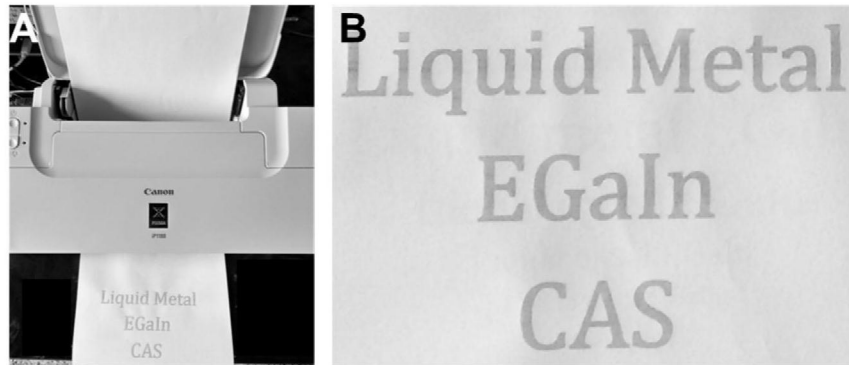


图8

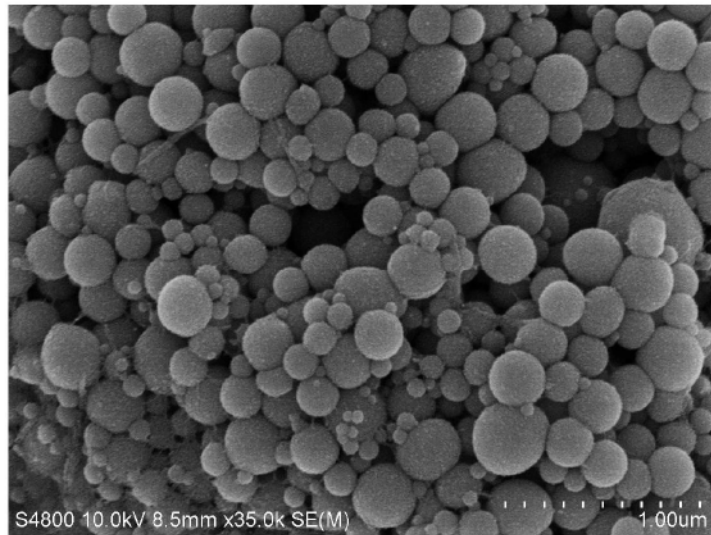


图9