

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 7 月 20 日 (20.07.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/134244 A1

(51) 国际专利分类号:
C01G 51/04 (2006.01) *C01G 45/02* (2006.01)
C01G 49/02 (2006.01) *B01J 13/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/125548

(22) 国际申请日: 2022 年 10 月 17 日 (17.10.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210040514.4 2022 年 1 月 14 日 (14.01.2022) CN

(71) 申请人: 青岛理工大学 (QINGDAO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国山东省青岛市黄岛区西海岸新区嘉陵江路 777 号, Shandong 266520 (CN)。

(72) 发明人: 齐元峰 (QI, Yuanfeng); 中国山东省青岛市黄岛区西海岸新区嘉陵江路 777 号, Shandong 266520 (CN)。李靖 (LI, Jing); 中国山东省青岛市黄岛区西海岸新区嘉陵江路 777 号, Shandong 266520 (CN)。路晓 (LU, Xiao); 中国山东省青岛市黄岛区西海岸新区嘉陵江路 777 号, Shandong 266520 (CN)。郝斐 (HAO, Fei); 中国山东省青岛市黄岛区西海岸新区嘉陵江路 777 号, Shandong 266520 (CN)。江波 (JIANG, Bo); 中国山东省青岛市黄岛区西海岸新区嘉陵江路 777 号, Shandong 266520 (CN)。李一凡 (LI, Yifan); 中国山东省青岛市黄岛区西海岸新区嘉陵江路 777 号, Shandong 266520 (CN)。贺凯 (HE, Kai);

中国山东省青岛市黄岛区西海岸新区嘉陵江路 777 号, Shandong 266520 (CN)。

(74) 代理人: 青岛高晓专利事务所 (普通合伙) (QINGDAO GAOXIAO PATENT AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国山东省青岛市市南区宁夏路 308 号青岛大学博知楼 217, Shandong 266071 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: ONE-POT PREPARATION METHOD FOR LDH MICRO-NANO COLLOIDAL COATING LIQUID

(54) 发明名称: 一种 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法

(57) Abstract: The present invention relates to a one-pot preparation method for an LDH micro-nano colloidal coating liquid, which belongs to the technical field of the preparation of nanomaterials. The preparation method comprises: preparing an M^{2+} - M^{3+} salt solution as a solution A, an ammonia-ammonium chloride buffer solution as a solution B, and stronger ammonia water as a solution C, putting the solution B into a sealed penicillin bottle, placing same in a constant-temperature metal bath oscillation pan, injecting the solution A and the solution B into a special penicillin bottle by means of an injection pump at a certain temperature and a certain rotating speed, then reacting same, leaving same to stand for aging, centrifugally washing and drying same, then dispersing same into a mixed solution of a salt and an acid, and subjecting same to nitrogen purging and oscillation to prepare a carbon-isolated oxygen-free LDH micro-nano colloidal coating liquid. The preparation method of the present invention actively isolates carbon and oxygen, and the prepared LDH colloidal coating liquid has a high purity, a regular morphology and structure, and very wide application prospects.

(57) 摘要: 本发明涉及一种 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法, 属于纳米材料制备技术领域。配制 M^{2+} - M^{3+} 盐溶液为 A 液, 氨-氯化铵缓冲溶液为 B 液, 浓氨水作为 C 液, 将 B 液置于密封西林瓶于恒温金属浴震荡锅在一定温度与转速下, 用注射泵同时将 A 液和 B 液注入特制西林瓶中反应, 而后静置老化, 离心洗涤干燥后分散到盐和酸混合溶液中, 氮气吹扫震荡后制得离碳无氧型 LDH 微纳米胶体镀层液。本发明制备方法主动隔离碳和氧, 制备得的 LDH 胶体镀层液纯度高, 形貌结构规则, 有非常广泛的应用前景。

WO 2023/134244 A1

根据细则4.17的声明：

- 关于发明人身份(细则4.17(i))

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法

技术领域：

本发明涉及一种在离碳无氧气氛下 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，属于纳米材料制备技术领域。

背景技术：

微纳米胶体镀层因其具有比较高的强度和优异的耐腐蚀性能，被广泛应用于催化剂材料，陶瓷材料，医用材料及防护材料等领域。低维度、小尺寸、功能化的微纳米结构胶体表面层能够显著改变材料的组织结构并赋予材料新的性能。在反应催化应用中，层状双金属氢氧化物（LDH）作为一种良好的无机功能材料，因其特殊的结构和功能使其具有丰富的物理化学性能。现如今，LDH 镀液涉及了医药，催化，阻燃等诸多领域。尤其催化剂镀层微纳米胶体材料的表面效应和体积效应决定了催化剂良好的催化活性及催化反应的选择性。但受制备条件的影响，尤其二氧化碳和氧气氧化而得不到好的性能，而今大多数 LDH 制备都需要被动的去除二氧化碳及氧气的影响，处理过程相当繁琐或者忽略了这一点。

例如，中国专利文件 CN101759213B 公开了一种金属粉制备层状双金属氢氧化物的方法，该方法利用二价金属粉或其氢氧化物、三价金属粉或其氢氧化物、可溶性盐和去离子水按一定比例配置成水热溶液。然后将该溶液放置在水热釜中，在静置状态下水热反应，产物经分离和水洗后烘干即得层状双金属氢氧化物。再比如，中国专利文件 CN106334524B 公开了一种一种核-壳结构层状双金属氢氧化物复合粒子制备方法及应用，该方法包含以下步骤：(1) 将葡萄糖溶液进行水热反应，所得固体洗涤，干燥，研磨得到碳微球；(2) 将氯化镁和氯化铝混合加入去离子水溶解，在混合溶液中滴加的稀氨水，静置晶化，再将晶化后的产物抽滤，洗涤，将滤饼进行胶溶，使其转化为溶胶；(3) 将碳微球分散在甲醇中得到溶液 A；将步骤(2) 所得产物分散在甲醇中得到胶体溶液 B；将溶液 A 与溶液 B 混合，所得产物离心分离，烘干研磨，得到核-壳结构的层状双金属氢氧化物复合粒子，应用于去除水中的 2,4-二氯苯氧乙酸。再比如中国专利文件 CN107583471B 公开了一种层状双金属氢氧化物复合纳滤膜及其制备方法，该方法先在基膜上修饰生成一聚多巴胺功能层，然后在聚多巴胺修饰的膜表面上原位构建双金属氢氧化物功能皮层，得到复合纳滤膜。

然而，以上方法都没有在密闭环境下进行层状双金属氢氧化物的制备，且最后也没有考虑空气中 CO_2 的影响。得到的非 CO_3^{2-} 插层的 LDH 纯度往往较差，层间阴离子不纯，容易导致所制得的材料形貌结构不规则。因此，提供纯度更好，结晶度更高，相貌结构更加规则的 LDH，并且制备过程简单高效，具有重要意义。为此，提出本发明。

发明内容：

针对现有技术的不足，本发明提供一种制备工艺简单，成本低廉环境友好且纯度高的一锅式离碳无氧型 LDH 微纳米胶体镀层液的制备方法。本发明制备过程简单高效，主动隔离

碳和氧，制备得的 LDH 胶体镀层液纯度高，形貌结构规则，成本低廉环境友好，有非常广泛的应用前景。

本发明的技术方案如下：

一种 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，包括步骤如下：

(1) 在无氧无二氧化碳且氮气保护下，配制 M^{2+} - M^{3+} 盐溶液为 A 液，氨-氯化铵缓冲溶液为 B 液，浓氨水作为 C 液；

(2) 在无氧无二氧化碳且氮气保护下，向 B 液中同时加入 A 液和 C 液，反应后静置老化；产物离心、洗涤、干燥，得到无碳酸盐 LDH 固体；将 LDH 固体分散到酸和盐的混合溶液中，震荡，即得离碳无氧型 LDH 微纳米胶体镀层液。

根据本发明，优选的，步骤 (1) 中 A 液 pH=1-2， M^{2+} ： M^{3+} 摩尔比为 (2-5):1，优选 3:1；优选的，将二价 M^{2+} 盐和三价 M^{3+} 盐溶于酸化且煮沸脱碳酸的去离子水中，配置 A 液；

优选的，二价 M^{2+} 是 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 或 Cu^{2+} ，三价 M^{3+} 是 Al^{3+} 或 Fe^{3+} ；

优选的，二价 M^{2+} 盐和三价 M^{3+} 盐的阴离子为 NO_3^- 、 Cl^- 或 SO_4^{2-} ，不能为 CO_3^{2-} 。

根据本发明，优选的，步骤 (1) 中 B 液 pH 值为 11-13，进一步优选的配置过程为：

将氯化铵固体溶于煮沸后的去离子水中，得到饱和氯化铵溶液，将饱和氯化铵溶液加入 25%~28% 的浓氨水中，调节 pH 值到 11-13，得到氨-氯化铵缓冲溶液。

根据本发明，优选的，步骤 (2) 向 B 液中同时加入 A 液和 C 液的过程中，在恒温、搅拌条件下进行，优选的恒温温度为 25-80℃，最优选 70℃，搅拌转速为 500-850r/min，最优选 800r/min。

根据本发明，优选的，步骤 (2) 中 A 液、B 液和 C 液的体积比为 1:(1-3):(1-2)，最优选 1:1:1.4；

优选的，反应时间为 0.5-2h。

根据本发明，优选的，步骤 (2) 中老化的温度为 60-80℃，最优选 70℃；优选的，老化时间为 20-30h。

根据本发明，优选的，步骤 (2) 中产物离心后用无水乙醇洗涤 3-4 次，于 80-100℃ 干燥 8-12h。

根据本发明，优选的，步骤 (2) 中酸和盐的阴离子为 NO_3^- 、 Cl^- 或 SO_4^{2-} ，盐的阳离子为 Na^+ ；

优选的，LDH 固体分散到酸和盐的混合溶液中后用氮气吹扫数次；

优选的，震荡时间为 10-15h。

本发明制备的层状双金属氢氧化物(LDH)的化学式为： $[M_1^{2+}M_2^{3+}(OH)][(A^n)_{x/n} \cdot mH_2O]^x$ ，其中 M^{2+} 代表二价金属阳离子， M^{3+} 代表三价金属阳离子， A^n 为层间阴离子， $n=1, 2$ 或 3 ，比如有机和无机离子及络合离子，层间阴离子不同，LDH 的层间距不同。在 x 值在 0.17-0.33 之间时，能得到结构完整的 LDH。

根据本发明，LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，一种优选的实施方案，包括

步骤如下：

A 液：配制 pH 为 1-2 的 M^{2+} - M^{3+} 盐溶液，将二价 M^{2+} 盐和三价 M^{3+} 盐溶于酸化且煮沸脱碳酸的去离子水中，保持 M^{2+} ： M^{3+} 摩尔比为 (2-5)：1；

B 液：配制氨-氯化铵缓冲溶液，将 33g 氯化铵固体溶于 100ml 煮沸后的去离子水中，得到 pH=4.46 的饱和氯化铵溶液，将饱和氯化铵溶液加入 25%~28% 的浓氨水中，调节 pH 值到 11-13，得到氨-氯化铵缓冲溶液；

C 液：25%~28% 的浓氨水；

(1) 使用真空泵将密封西林瓶抽至负压 0.07MPa，然后氮气吹扫，重复三次并再次抽真空到负压 0.07MPa，保证在无氧无二氧化碳，将 B 液置于此密封西林瓶中氮气保护，置于恒温金属浴震荡锅中，在 70℃ 与 800r/min 转速下，用注射泵同时将 A 液和 C 液缓慢注入密封西林瓶中，配置出混合溶液，A 液、B 液和 C 液的体积比为 1:1:1.4；

(2) A 液和 C 液注射完毕后，保持转速反应 1h，然后调节转速为 0r/min，在静置状态下于 70℃ 恒定温度下老化 24h；

(3) 将产物离心，并用无水乙醇洗涤 3-4 次，于 80-100℃ 干燥 8-12h，得到无碳酸盐 LDH 固体；

(4) 将制得的 LDH 分散到 1mol/L 钠盐和 3.3mmol/L 的酸溶液中，用氮气吹扫数次，在室温下震荡 12h，得到离碳无氧型 LDH 微纳米胶体镀层液。

本发明的有益效果如下：

1. 本发明的发明人发现，导致现有方法得到的产物不纯的原因在于，现有方法忽视了空气中氧气和二氧化碳的影响。因此，本发明制备的整个过程在氮气保护条件下，去除了空气中 O_2 氧化、 CO_2 溶于水产生含 CO_3^{2-} 影响实验。相比较传统方法，工艺简单，隔绝空气制备的 LDH 层间阴离子更纯，LDH 结晶度更高，形貌更加规则。

2. 本发明离碳无氧型 LDH 微纳米胶体镀层液整个合成过程都在密闭环境(例如西林瓶)中进行，一锅法合成更加高效、廉价且环境友好。

3. 本发明还可以通过控制金属离子浓度、反应温度、反应时间等条件来控制 LDH 的材料形貌大小。整个过程对设备无腐蚀，不会污染环境，适合工业生产。

附图说明：

图 1 为本发明最优制备方法的流程示意图。

图 2 为实施例 1 到的层间阴离子为 NO_3^- 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的外观照片。

图 3 为用光束照射实施例 1 得到的层间阴离子为 NO_3^- 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的丁达尔现象照片。

图 4 为实施例 1 得到的层间阴离子为 NO_3^- 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的 SEM 照片。

图 5 为实施例 2 到的层间阴离子为 Cl^- 的离碳无氧型 Fe/Fe-LDH 微纳米胶体镀层液的外

观照片。

图 6 为用光束照射实施例 2 得到的层间阴离子为 Cl^- 的离碳无氧型 Fe/Fe-LDH 微纳米胶体镀层液的丁达尔现象照片。

图 7 为实施例 2 得到的层间阴离子为 Cl^- 的离碳无氧型 Fe/Fe-LDH 微纳米胶体镀层液的 SEM 照片。

图 8 为实施例 3 到的层间阴离子为 SO_4^{2-} 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的外观照片。

图 9 为用光束照射实施例 3 得到的层间阴离子为 SO_4^{2-} 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的丁达尔现象照片。

图 10 为实施例 3 得到的层间阴离子为 SO_4^{2-} 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的 SEM 照片。

图 11 为实施例 4 到的无 CO_3^{2-} 层间阴离子为 NO_3^- 的 Mn/Al-LDH 纳米悬浮液的外观照片。

图 12 为用光束照射实施例 4 得到的无 CO_3^{2-} 层间阴离子为 NO_3^- 的 Mn/Al-LDH 纳米悬浮液的丁达尔现象照片。

图 13 为实施例 4 得到的无 CO_3^{2-} 层间阴离子为 NO_3^- 的 Mn/Al-LDH 纳米悬浮液的 SEM 照片。

图 14 为对比例 1 到的层间阴离子为 NO_3^- 的 Mn/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的外观照片。

图 15 为用光束照射对比例 1 得到的层间阴离子为 NO_3^- 的 Mn/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的丁达尔现象照片。

图 16 为对比例 1 得到的层间阴离子为 NO_3^- 的 Mn/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的 SEM 照片。

图 17 为试验例中测试的各样品的 XRD 衍射图谱。

具体实施方式：

下面通过实施例并结合附图对本发明做进一步说明，但不限于此。

实施例 1：

按化学计量比精准称量 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，煮沸冷却的去离子水用硝酸酸化至 $\text{pH}=2$ ，配置成 $\text{Co}^{2+}:\text{Al}^{3+}=3:1$ ，总金属离子浓度为 0.1mol/l 的 Co-Al 盐溶液作为 A 液。将 33g 氯化铵固体溶于 100ml 煮沸后的去离子水中，将饱和氯化铵溶液加入 25%~28% 的浓氨水中，调节 pH 值到 12，得到氨-氯化铵缓冲溶液作为 B 液。一定量的 25%~28% 的浓氨水作为 C 液。

密封一个干净的 20ml 西林瓶，氮气吹扫瓶内数次，加入 B 液，置于恒温金属浴震荡锅中，设置温度为 70°C ，转速 800r/min 。注射泵安装 A 液和 C 液，连接西林瓶缓慢注入到 B 液中，A 液、B 液和 C 液的体积比为 1: 1: 1.4。注射完毕后，保持转速反应 1h，然后调节转速为 0r/min ，温度不变在静置状态下于恒定温度下老化 24h 后，将西林瓶放入离心机（ 6000r/min ）离心，用无水乙醇洗涤 3-4 次，于 80°C 下干燥 12h。在西林瓶的固体中添加

20ml 的 1mol 硝酸钠和 3.3mmol 的硝酸溶液中, 用氮气吹扫数次, 在室温下震荡 12h, 得到层间阴离子为 NO_3^- 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液。

本实施例得到的层间阴离子为 NO_3^- 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的外观照片如图 2 所示。

用光束照射本实施例得到的层间阴离子为 NO_3^- 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液, 现象照片如图 3 所示。由图 3 可知 Co/Al-LDH 镀层液有明显的丁达尔效应, 证明了它的胶体特性。

本实施例得到的层间阴离子为 NO_3^- 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的 SEM 照片如图 4 所示。由图 4 可知颗粒分散良好, 大都呈现类水滑石的层状结构, 颗粒大小形状呈一定分散性。

实施例 2:

按化学计量比精准称量 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 煮沸冷却的去离子水用硝酸酸化至 $\text{pH}=1$, 配置成 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=3:1$, 总金属离子浓度为 0.01mol/l 的 Fe-Fe 盐溶液作为 A 液。将 33g 氯化铵固体溶于 100ml 煮沸后的去离子水中, 将饱和氯化铵溶液加入 25%~28% 的浓氨水中, 调节 pH 值到 13, 得到氨-氯化铵缓冲溶液作为 B 液。一定量的 25%~28% 的浓氨水作为 C 液。

密封一个干净的 20ml 西林瓶, 氮气吹扫瓶内数次, 加入 B 液, 置于恒温金属浴震荡锅中, 设置温度为 70°C , 转速 800r/min。注射泵安装 A 液和 C 液, 连接西林瓶缓慢注入到 B 液中, A 液、B 液和 C 液的体积比为 1: 1: 1.4。注射完毕后, 保持转速反应 1h, 然后调节转速为 0r/min, 温度不变在静置状态下于恒定温度下老化 24h 后, 将西林瓶放入离心机 (6000r/min) 离心, 用无水乙醇洗涤 3-4 次, 于 80°C 下干燥 12h。在西林瓶的固体中添加 20ml 的 1mol 氯化钠和 3.3mmol 的盐酸溶液中, 用氮气吹扫数次, 在室温下震荡 12h, 得到层间阴离子为 Cl^- 的离碳无氧型 Fe/Fe-LDH 微纳米胶体镀层液。

本实施例得到的层间阴离子为 Cl^- 的离碳无氧型 Fe/Fe-LDH 微纳米胶体镀层液的外观照片如图 5 所示。

用光束照射本实施例得到的层间阴离子为 Cl^- 的离碳无氧型 Fe/Fe-LDH 微纳米胶体镀层液, 现象照片如图 6 所示。由图 6 可知 Fe/Fe-LDH 镀层液有明显的丁达尔效应, 证明了它的胶体特性。

本实施例得到的层间阴离子为 Cl^- 的离碳无氧型 Fe/Fe-LDH 微纳米胶体镀层液的 SEM 照片如图 7 所示。由图 7 可知颗粒分散良好, 大都呈现类水滑石的层状结构, 颗粒大小形状呈一定分散性。

实施例 3:

按化学计量比精准称量 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 煮沸冷却的去离子水用硫酸酸化至 $\text{pH}=2$, 配置成 $\text{Co}^{2+}:\text{Al}^{3+}=3:1$, 总金属离子浓度为 0.05mol/l 的 Co-Al 盐溶液作为 A 液。将 33g 氯化铵固体溶于 100ml 煮沸后的去离子水中, 将饱和氯化铵溶液加入 25%~28%

的浓氨水中, 调节 pH 值到 12, 得到氨-氯化铵缓冲溶液作为 B 液。一定量的 25%~28% 的浓氨水作为 C 液。

密封一个干净的 20ml 西林瓶, 氮气吹扫瓶内数次, 加入 B 液, 置于恒温金属浴震荡锅中, 设置温度为 70℃, 转速 800r/min。注射泵安装 A 液和 C 液, 连接西林瓶缓慢注入到 B 液中, A 液、B 液和 C 液的体积比为 1: 1: 1.4。注射完毕后, 保持转速反应 1h, 然后调节转速为 0r/min, 温度不变在静置状态下于恒定温度下老化 24h 后, 将西林瓶放入离心机 (6000r/min) 离心, 用无水乙醇洗涤 3-4 次, 于 80℃下干燥 12h。在西林瓶的固体中添加 20ml 的 1mol 硫酸钠和 3.3 mmol 的硫酸溶液中, 用氮气吹扫数次, 在室温下震荡 12h, 得到层间阴离子为 SO_4^{2-} 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液。

本实施例得到的层间阴离子为 SO_4^{2-} 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的外观照片如图 8 所示。

用光束照射本实施例得到的层间阴离子为 SO_4^{2-} 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液, 现象照片如图 9 所示。由图 9 可知 Co/Al-LDH 镀层液有明显的丁达尔效应, 证明了它的胶体特性。

本实施例得到的层间阴离子为 SO_4^{2-} 的离碳无氧型 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的 SEM 照片如图 10 所示。由图 10 可知颗粒分散良好, 大都呈现类水滑石的层状结构, 颗粒大小形状呈一定分散性。

实施例 4:

按化学计量比精准称量 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 煮沸冷却的去离子水用硝酸酸化至 pH=2, 配置成 $\text{Mn}^{2+} : \text{Al}^{3+} = 3:1$, 总金属离子浓度为 0.01mol/l 的 Mn-Al 盐溶液作为 A 液。将 33g 氯化铵固体溶于 100ml 煮沸后的去离子水中, 将饱和氯化铵溶液加入 25%~28% 的浓氨水中, 调节 pH 值到 13, 得到氨-氯化铵缓冲溶液作为 B 液。一定量的 25%~28% 的浓氨水作为 C 液。

密封一个干净的 20ml 西林瓶, 氮气吹扫瓶内数次, 加入 B 液, 置于恒温金属浴震荡锅中, 设置温度为 70℃, 转速 800r/min。注射泵安装 A 液和 C 液, 连接西林瓶缓慢注入到 B 液中, A 液、B 液和 C 液的体积比为 1: 1: 1.4。注射完毕后, 保持转速反应 1h, 然后调节转速为 0r/min, 温度不变在静置状态下于恒定温度下老化 24h 后, 将西林瓶放入离心机 (6000r/min) 离心, 用无水乙醇洗涤 3-4 次, 于 80℃下干燥 12h。在西林瓶的固体中添加 20ml 的 1mol 硝酸钠和 3.3mmol 的硝酸酸溶液中, 用氮气吹扫数次, 在室温下震荡 12h, 得到无 CO_3^{2-} 层间阴离子为 NO_3^- 的 Mn/Al-LDH 纳米悬浮液。

本实施例得到的无 CO_3^{2-} 层间阴离子为 NO_3^- 的 Mn/Al-LDH 纳米悬浮液的外观照片如图 11 所示。

用光束照射本实施例得到的无 CO_3^{2-} 层间阴离子为 NO_3^- 的 Mn/Al-LDH 纳米悬浮液, 现象照片如图 12 所示。由图 12 可知镀层液有明显的丁达尔效应, 证明了它的胶体特性。

本实施例得到的无 CO_3^{2-} 层间阴离子为 NO_3^- 的 Mn/Al-LDH 纳米悬浮液的 SEM 照片如图

13 所示。由图 13 可知颗粒分散良好，大都呈现类水滑石的层状结构，颗粒大小形状呈一定分散性。且得到的层状结构更大。

对比例 1

如实施例 1 所述，不同的是：

整个过程在空气中进行，没有氮气保护。得到层间阴离子为 NO_3^- 的 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液。

本对比例得到的层间阴离子为 NO_3^- 的 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的外观照片如图 14 所示。

用光束照射本对比例得到的层间阴离子为 NO_3^- 的 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液，现象照片如图 15 所示。由图 15 可知此方法也可得到较明显的丁达尔效应，有胶体特性。

本对比例得到的层间阴离子为 NO_3^- 的 Co/Al-LDH 微纳米胶体镀层液的 SEM 照片如图 16 所示。由图 16 可知所制得 LDH 层状结构不明显，趋于棒状结构，且粒径小。

可以看出，没有氮气的保护所得产物没有很好的层状结构，且杂质较多。

试验例

测试实施例 1 和对比例 1 产物的纯度，XRD 衍射图谱如图 17 所示。

由图 17 XRD 衍射图谱结果可以看出，样品中出现了水滑石(003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)、(118)的特征衍射峰，实施例样品结晶度较好，衍射强度高，峰型尖锐。而对比例 1 峰型衍射强度弱，峰型较缓，说明对比例的结晶度较差。进一步说明了本发明得到的产物结晶度好，纯度也更高。

权利要求书

1. 一种 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，包括步骤如下：

(1) 在无氧无二氧化碳且氮气保护下，配制 M^{2+} - M^{3+} 盐溶液为 A 液，氨-氯化铵缓冲溶液为 B 液，浓氨水作为 C 液；

(2) 在无氧无二氧化碳且氮气保护下，向 B 液中同时加入 A 液和 C 液，反应后静置老化；产物离心、洗涤、干燥，得到无碳酸盐 LDH 固体；将 LDH 固体分散到酸和盐的混合溶液中，震荡，即得离碳无氧型 LDH 微纳米胶体镀层液。

2. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中 A 液 pH=1-2， M^{2+} ： M^{3+} 摩尔比为 (2-5)：1。

3. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中将二价 M^{2+} 盐和三价 M^{3+} 盐溶于酸化且煮沸脱碳酸的去离子水中，配置 A 液。

4. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中二价 M^{2+} 是 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 或 Cu^{2+} ，三价 M^{3+} 是 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 。

5. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中二价 M^{2+} 盐和三价 M^{3+} 盐的阴离子为 NO_3^- 、 Cl^- 或 SO_4^{2-} ，不能为 CO_3^{2-} 。

6. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中 B 液 pH 值为 11-13。

7. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中 B 液的配置过程为：

将氯化铵固体溶于煮沸后的去离子水中，得到饱和氯化铵溶液，将饱和氯化铵溶液加入 25%~28% 的浓氨水中，调节 pH 值到 11-13，得到氨-氯化铵缓冲溶液。

8. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤 (2) 向 B 液中同时加入 A 液和 C 液的过程中，在恒温、搅拌条件下进行，恒温温度为 25-80℃，搅拌转速为 500-850r/min。

9. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中 A 液、B 液和 C 液的体积比为 1：(1-3)：(1-2)。

10. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中 A 液、B 液和 C 液的反应时间为 0.5-2h。

11. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中老化的温度为 60-80℃，老化时间为 20-30h。

12. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中产物离心后用无水乙醇洗涤 3-4 次，于 80-100℃ 干燥 8-12h。

13. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中酸和盐的阴离子为 NO_3^- 、 Cl^- 或 SO_4^{2-} ，盐的阳离子为 Na^+ 。

14. 根据权利要求 1 所述的 LDH 微纳米胶体镀层液的一锅式制备方法，其特征在于，步骤（2）中 LDH 固体分散到酸和盐的混合溶液中后用氮气吹扫数次，震荡时间为 10-15h。

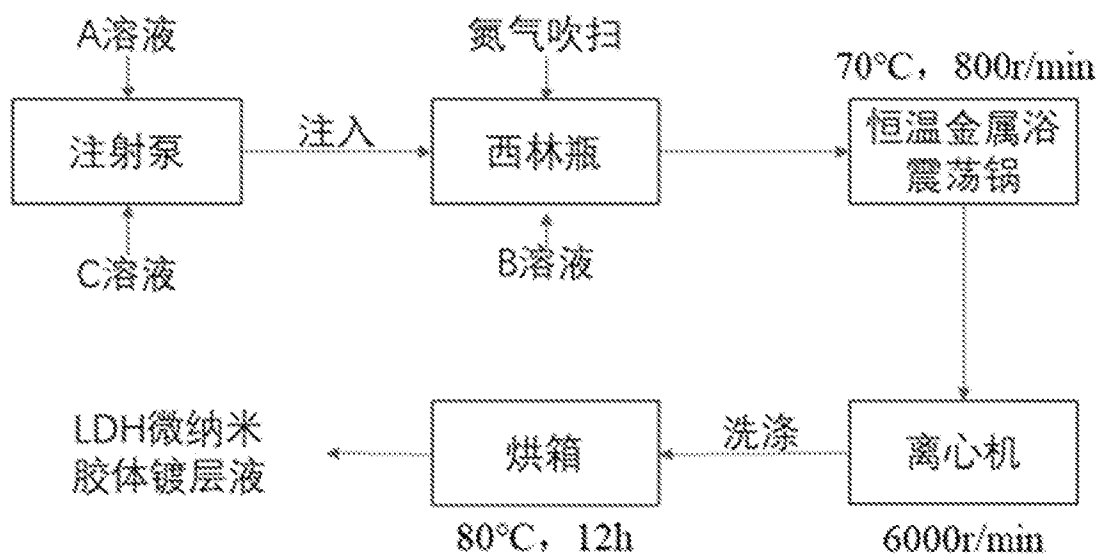


图 1



图 2

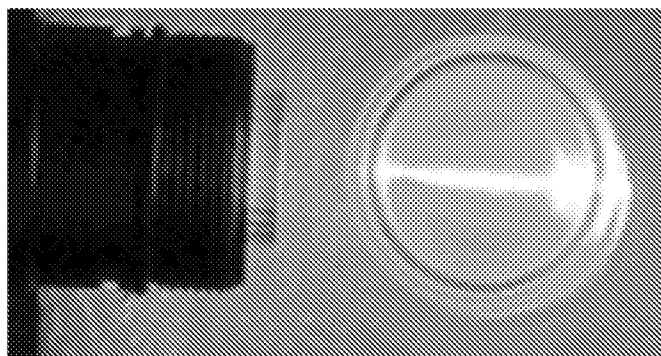


图 3

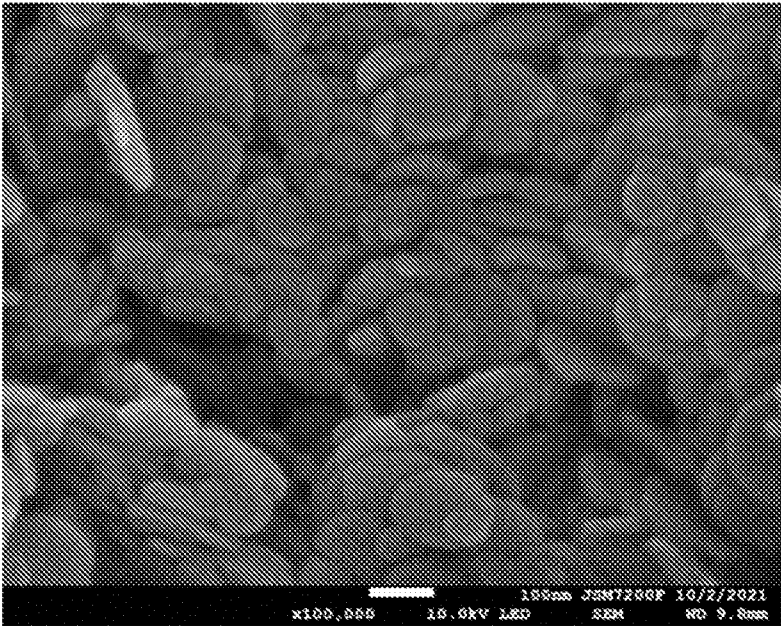


图 4



图 5



图 6

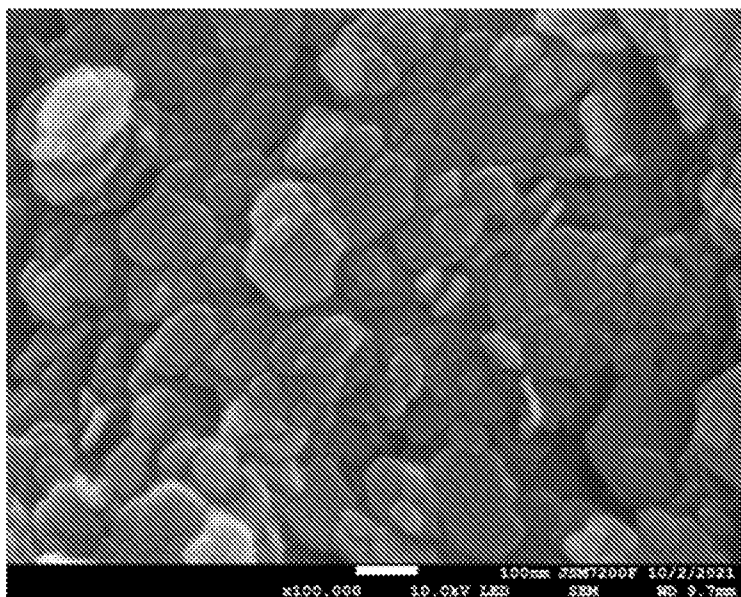


图 7

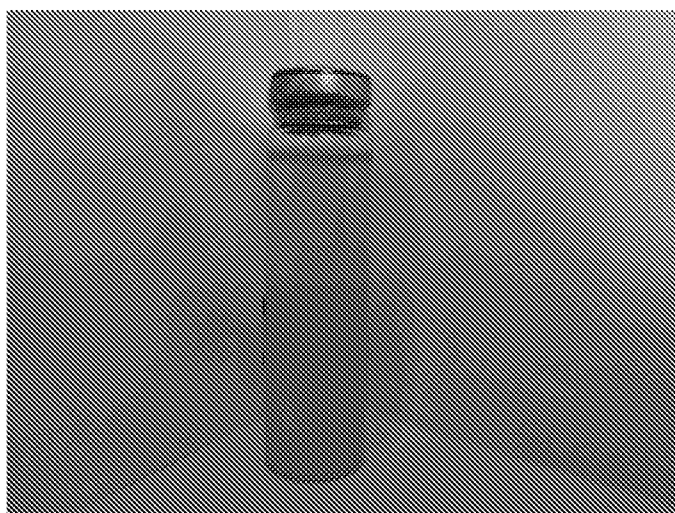


图 8

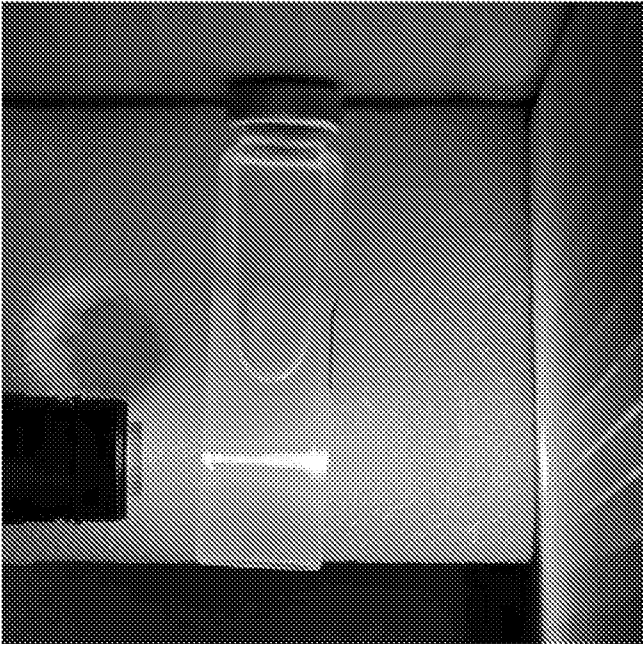


图 9

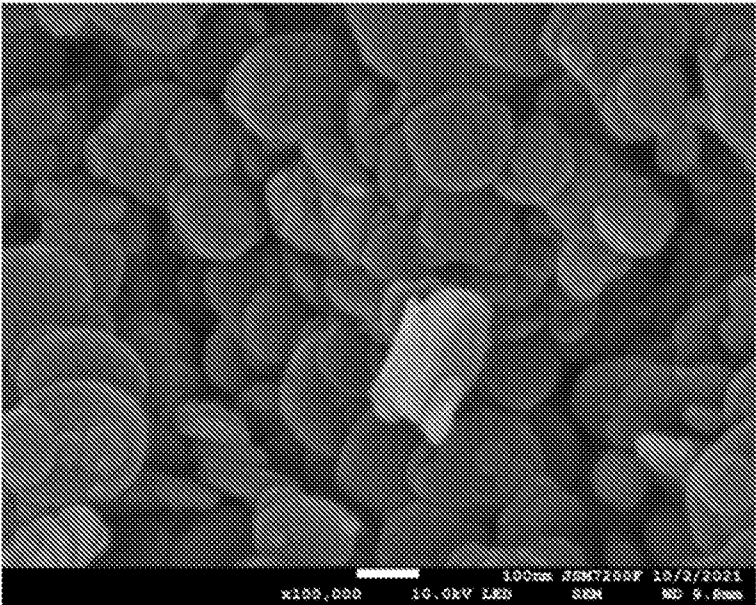


图 10

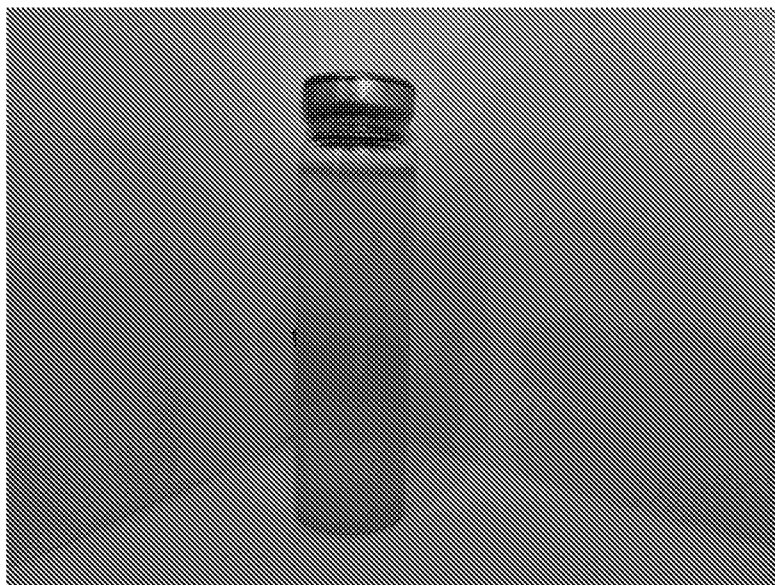


图 11



图 12

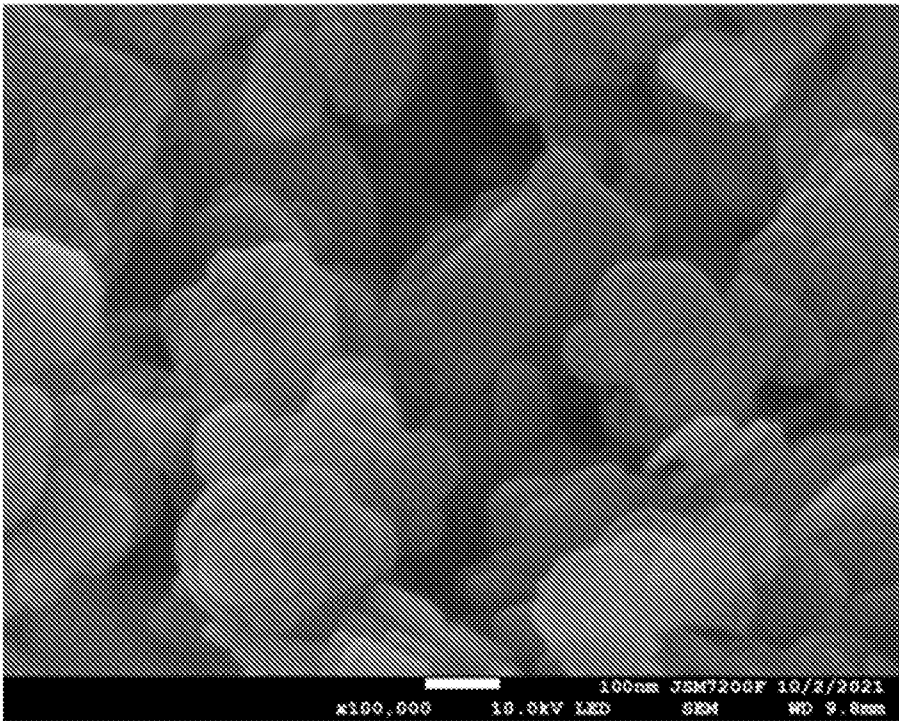


图 13



图 14

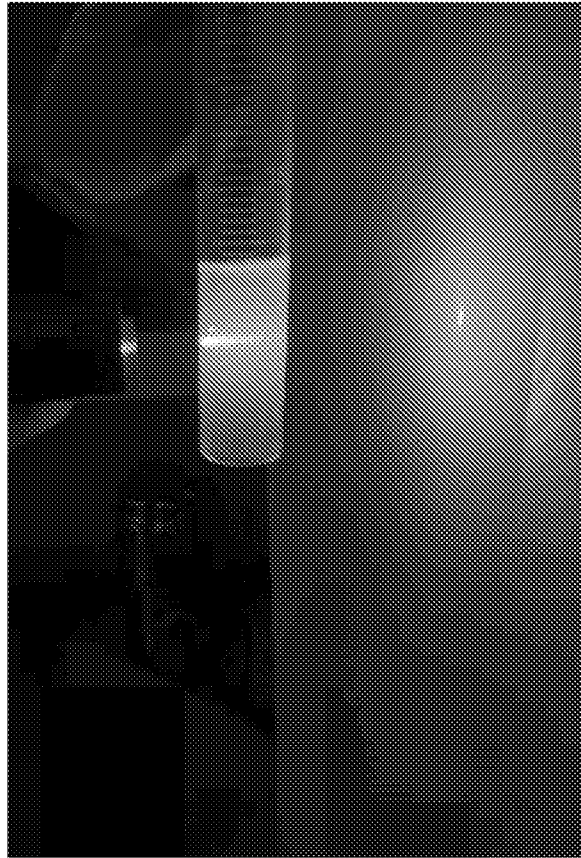


图 15

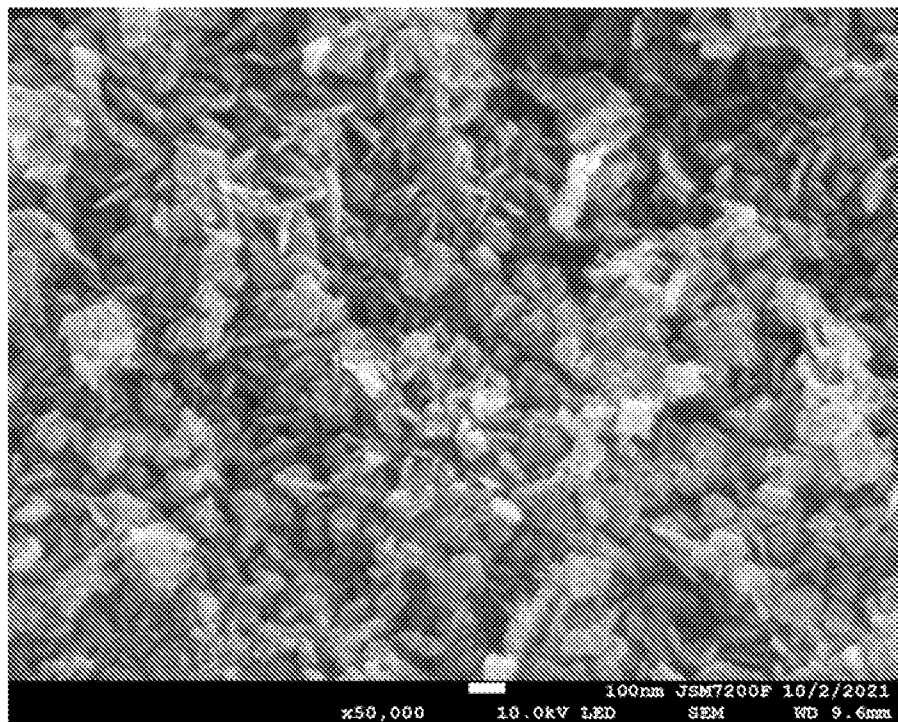


图 16

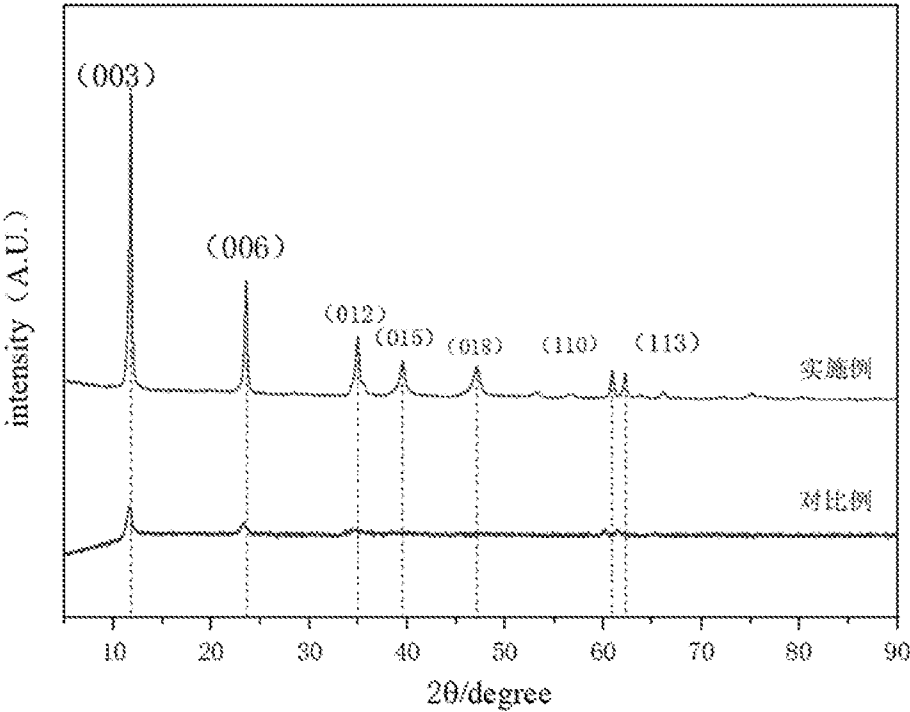


图 17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/125548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 51/04(2006.01)i; C01G 49/02(2006.01)i; C01G 45/02(2006.01)i; B01J 13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 51/-, C01G 49/-, C01G 45/-, B01J 13/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE: 水滑石, 水镁石, LDH, 双金属氢氧化物, 层状, 氨, 浓氨水, 氯化铵, 镀层液, 镀层, 镀液, 惰性, 氮气, 无氧, hydrotalcite, brucite, bimetallic hydroxide, layer+, ammonia, ammonium chloride, plating, inert gas, argon, nitrogen, oxygen free, layered double hydroxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114314686 A (QINGDAO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 12 April 2022 (2022-04-12) claims 1-10	1-14
Y	CN 101817510 A (HUZHOU UNIVERSITY) 01 September 2010 (2010-09-01) description, paragraphs [0007]-[0008]	1-14
Y	CN 101113012 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 30 January 2008 (2008-01-30) description, page 3, paragraphs 3 and 10	1-14
A	CN 101880048 A (SHANDONG BINGKUN TENGTAI CERAMIC TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 November 2010 (2010-11-10) entire document	1-14
A	JP 2003063818 A (TOSOH CORP.) 05 March 2003 (2003-03-05) entire document	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 January 2023

Date of mailing of the international search report

18 January 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/125548

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	114314686	A	12 April 2022	None	
CN	101817510	A	01 September 2010	None	
CN	101113012	A	30 January 2008	None	
CN	101880048	A	10 November 2010	None	
JP	2003063818	A	05 March 2003	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/125548

A. 主题的分类

C01G 51/04(2006.01)i; C01G 49/02(2006.01)i; C01G 45/02(2006.01)i; B01J 13/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01G 51/-, C01G 49/-, C01G 45/-, B01J 13/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE:水滑石, 水镁石, LDH, 双金属氢氧化物, 层状, 氨, 浓氨水, 氯化铵, 镀层液, 镀层, 镀液, 惰性, 氮气, 无氧, hydrotalcite, brucite, bimetallic hydroxide, layer+, ammonia, ammonium chloride, plating, inert gas, argon, nitrogen, oxygen free, layered double hydroxide

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 114314686 A (青岛理工大学) 2022年4月12日 (2022 - 04 - 12) 权利要求1-10	1-14
Y	CN 101817510 A (湖州师范学院) 2010年9月1日 (2010 - 09 - 01) 说明书第[0007]-[0008]段	1-14
Y	CN 101113012 A (北京化工大学) 2008年1月30日 (2008 - 01 - 30) 说明书第3页第3段和第10段	1-14
A	CN 101880048 A (山东炳坤腾泰陶瓷科技有限公司) 2010年11月10日 (2010 - 11 - 10) 全文	1-14
A	JP 2003063818 A (TOSOH CORP) 2003年3月5日 (2003 - 03 - 05) 全文	1-14

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2023年1月5日

国际检索报告邮寄日期

2023年1月18日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

周洋

电话号码 010-62084727

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/125548

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	114314686	A	2022年4月12日	无	
CN	101817510	A	2010年9月1日	无	
CN	101113012	A	2008年1月30日	无	
CN	101880048	A	2010年11月10日	无	
JP	2003063818	A	2003年3月5日	无	