



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103842755 B

(45) 授权公告日 2016.03.16

(21) 申请号 201280048491.6

(22) 申请日 2012.08.29

(30) 优先权数据

PV2011-540 2011.08.30 CZ

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CZ2012/000085 2012.08.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/029576 EN 2013.03.07

(73) 专利权人 VSB- 奥斯特拉瓦技术大学, 纳米技术中心

地址 捷克奥斯特拉瓦

(72) 发明人 R·带瑞斯可

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 赵蓉民 陆惠中

(51) Int. Cl.

F26B 5/06(2006.01)

B82Y 40/00(2006.01)

B82Y 30/00(2006.01)

(56) 对比文件

US 6960378 B1, 2005.11.01,

US 2011/0124790 A1, 2011.05.26,

BR PI0704907 A2, 2009.01.06,

US 2011/0165647 A1, 2011.07.07,

CN 101238249 A, 2008.08.06,

CN 101698511 A, 2010.04.28,

CN 101734653 A, 2010.06.16,

CN 101746738 A, 2010.06.23,

CN 101842418 A, 2010.09.22,

CN 102070192 A, 2011.05.25,

Haifei Zhang et al. Freeze-Align and Heat-Fuse: Microwires and Networks from Nanoparticle Suspensions. 《ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION》. 2008, 第47卷(第24期),

Jia Yan et al. Free-Standing All-Nanoparticle Thin Fibers: A Novel Nanostructure Bridging Zero- and One-Dimensional Nanoscale Features. 《ADVANCED MATERIALS》. 2009, 第21卷(第3期),

审查员 吕梦梦

权利要求书1页 说明书3页 附图5页

(54) 发明名称

通过液体纳米粒子分散体的受控真空冷冻干燥制备纤维状和层状多孔微结构和纳米结构的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种基于纳米粒子的液体分散体的受控真空冷冻干燥而制备各种密度的纤维状和层状多孔微结构和纳米结构的方法。根据最终产物的所需密度和结构,将分散体中的粒子浓度从用于形成微细的主要纤维状结构的极低的值调节至用于形成具有以单位体积计的高的表面积值的高度多孔材料的极高的值。粒子的液体分散体在紧密封闭体积内快速冷冻成固态。以此形式,其经受具有液体分散体介质的分子的所需升华速率的真空冷冻干燥直至完全去除,同时伴随密度与粒子在分散体中的初始浓度和以单位体积计的高的

表面积值成比例的纤维状和/或层状多孔微结构和纳米结构的产生。可相对于最终升华物结构的所需性质而将升华界面的主表面的法向量的取向设定为垂直向上至垂直向下。通过经冷冻的材料升华界面的真空深度和外部加热的组合来调节升华速率。

1. 通过纳米粒子或亚微细米粒子的液体分散体的受控冷冻干燥而制备层状纳米结构材料的方法,其特征在于,将纳米粒子或亚微细米粒子的液体分散体在封闭空间内极快速地冷冻成固态,并以此形式进行真空冷冻干燥,其中以通过 $10^{-2} \mu\text{m/s}$ 至 $10^2 \mu\text{m/s}$ 之间的经冷冻的分散体的升华界面的后退速率确定的升华速率,10kPa 至 1Pa 范围内的降低的压力值和 -130°C 至 0°C 之间的温度去除分散体介质的分子,直至所述分子通过升华完全去除,同时如下调节升华界面的主表面的法向量的取向:

a) 为了形成多结合层状聚集体,选择相对于向上垂直方向 0° - 45° 之间,或

b) 为了形成明显更简单的层状聚集体,选择相对于向上垂直方向 135° - 180° 之间。

2. 根据权利要求 1 所述的通过纳米粒子或亚微细米粒子的液体分散体的受控冷冻干燥而制备层状纳米结构材料的方法,其特征在于,所述液体分散体由富勒烯 $n\text{C}_{60}$ 聚集体和脱矿质水或蒸馏水制得,降低的压力为约 24Pa,表面温度为约 -24°C ,且其中主要升华界面表面的法向量指向垂直向上,使得所有的水升华至冷冻干燥器的冷冻区域中。

通过液体纳米粒子分散体的受控真空冷冻干燥制备纤维状和层状多孔微结构和纳米结构的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米技术领域、催化化学、环境和安全工程、复合多孔材料和纤维状无机材料技术。

背景技术

[0002] 目前,大多数有机前体用于通过电纺丝法来经济上显著地宏观制备纳米纤维,所述电纺丝法为在强电场中从滴喷射极窄的液体束。

[0003] 基于所述原理的方法在如下引文中记载:

[0004] Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. Ch., Ma, Z.: An Introduction to Electrospinning and Nanofibers (电纺丝和纳米纤维的介绍), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2005,

[0005] 专利 W02005024101-A Method of Nanofibers Production from a Polymer Solution Using Electrostatic Spinning and a Device for Carrying out the Method (使用静电纺丝由聚合物溶液制备纳米纤维的方法以及用于进行所述方法的装置),

[0006] 专利 W02009135446-Method for Production of Inorganic Nanofibres and/or Nanofibrous Structures Comprising Titanium Nitride, Inorganic Nanofibres and/or Nanofibrous Structures (用于制备包含氮化钛的无机纳米纤维和 / 或纳米纤维结构的方法、无机纳米纤维和 / 或纳米纤维结构),

[0007] 专利 W02009135448-A Method for Production of Inorganic Nanofibres through Electrostatic Spinning (用于通过静电纺丝而制备无机纳米纤维的方法)。

[0008] 所述纺丝方法并不基于无机纳米粒子直接受控附聚成纤维状聚集体,也不产生具有高比表面积的层状微结构。

发明内容

[0009] 通过纳米粒子的液体分散体的受控真空冷冻干燥而制备纳米结构材料的方法基于如下操作的连续应用:

[0010] 1. 选择特定粒度 (specific particle size) 为 1000nm 以下的纳米粉末或亚微米粉末形式的主要材料,以及分散体介质的液体,所述分散体介质的液体不溶解相应的材料,并且相对于相应的材料为惰性。

[0011] 2. 制备所述主要材料的粒子在所述液体中的液体分散体。根据最终材料的所需结构,也选择分散体部分的粒子浓度。

[0012] 在极低浓度下,优先形成微细纤维状结构。

[0013] 在极高粒子浓度下,形成具有高表面(以体积单位计)的高度多孔的固体材料。

[0014] 3. 在封闭空间内将液体分散体极快速地冷冻成固态。

[0015] 4. 将经冷冻的分散体的固体块置于冷冻干燥器的真空容器中。

[0016] 5. 基于最终产物的所需结构,选择如下冷冻干燥模式中的一种:

[0017] a) 对于纤维状和层状微结构和纳米结构的制备(参见第2点),由于如下的最终产物的所需结构性质,选择升华界面的主表面的法向量相对于垂直线的角度取向:

[0018] i) 当需要产生具有主要纤维状结构的极简单的层状聚集体时,由于上升的垂直方向,选择 $135-180^\circ$,

[0019] ii) 当需要产生多结合的纤维状和大多数层状的聚集体时,由于上升的垂直方向,选择 $0^\circ-45^\circ$ 。

[0020] b) 对于极致密的多孔材料的制备,可使用经冷冻的致密分散体的整个表面。

[0021] 在取向 a)i) 下(具有朝向底部的升华界面的主要方向),粒子表面之间的接触范德华相互作用较不频繁,产生的聚集体具有明显更简单的主要纤维状结构。

[0022] 在取向 a)ii) 下(具有主要向上方向),在液体蒸发过程中存在粒子表面之间的接触范德华相互作用频率的显著增加,并产生多结合纤维状和层状微结构。

[0023] 根据本发明,术语“升华界面”表示经冷冻的分散体的自由表面(区域),分散体介质的分子的升华在所述自由表面(区域)上发生。

[0024] 相比于纤维状和层状结构的形成,致密的多孔材料处于足够坚固的最终状态,且其制备独立于相对于垂直线的方向。

[0025] 6. 可相对于经冷冻的分散体的升华界面的表面温度和真空深度而将经冷冻的分散体的升华界面的后退速率调节为 $10^{-2} \mu\text{m/s}$ 至 $10^2 \mu\text{m/s}$ 之间。

[0026] 更高的速率对应于更快的升华,在所述更快的升华过程中在来自表面的方向上存在更强的蒸气的分子流动。

[0027] 该“升华风”对产生的有序结构具有破坏作用,并降低了粘结水平。

[0028] 在另一方面,缓慢的升华提供了用于大多数层状的纳米结构的更高的自组织的时间。

[0029] 真空深度选择为 10kPa 至 1Pa 之间。

[0030] 参数对于分散体介质的每种液体是特定的。例如,对于在 12Pa 的降低压力和 -40°C 的升华界面温度下的水,所述速率为 $0,61 \mu\text{m/s}$ 。

[0031] 分散体介质的合适的液体中的大多数在 $-130-0^\circ\text{C}$ 的温度范围内冷冻。

附图说明

[0032] 图 1 为在金属碗中的 Si 纤维状微结构的宏观视图。

[0033] 图 2 为通过电子扫描显微镜获取的所获得的 Si 纤维状微结构的微观视图。

[0034] 图 3 为在金属碗中的富勒烯 nC_{60} 聚集体的层状微结构的宏观视图。

[0035] 图 4 为通过扫描电子显微镜获得的富勒烯 nC_{60} 聚集体的层状微结构的微观视图。

[0036] 图 5 为通过透射电子显微镜获得的平均尺寸为 26nm 的富勒烯 nC_{60} 聚集体的基本层状结构的微观视图。

[0037] 提供如下实例以进一步说明,并促进对本教导的理解,并且不旨在以任何方式限制本发明。

具体实施方式

[0038] 实例 1.

[0039] 选择平均粒度为 148nm 的 Si 纳米粉末作为主要材料。选择净化水作为分散体液体介质。纳米粉末和净化水提供液体分散体,所述液体分散体被快速冷却成固态。将经冷冻的分散体的固体块置于冷冻干燥器的真空容器中。主要升华界面的法向量相对于垂直向量的角度取向选择为向上。经冷冻的固体分散体块因此进行在 12Pa 和 -40°C 表面温度下的冷冻干燥,使得所有净化水升华至冷冻干燥器的冷冻区域中。以此方式,在放置经冷冻的固体分散体块的位置,纳米粒子趋于自组织成纤维状和层状微结构(参见图 1 和 2)。

[0040] 实例 2.

[0041] 选择平均粒度为 26nm 的富勒烯 $n\text{C}_{60}$ 聚集体作为主要材料。选择净化水作为分散体介质液体。将制得的分散体快速冷却成固态。将经冷冻的分散体的固体块置于冷冻干燥器的真空容器中。主要升华界面的法向量相对于垂直向量的角度取向选择为向上。固体经冷冻的分散体块因此进行在 24Pa 和 -24°C 表面温度下的冷冻干燥,使得所有净化水升华至冷冻干燥器的冷冻区域中。以此方式,在放置经冷冻的固体分散体块的位置, $n\text{C}_{60}$ 纳米粒子趋于自组织成大多数层状的微结构(参见图 3、4 和 5)。

[0042] 实例 3.

[0043] 选择 SiO_2 作为主要材料。选择净化水作为分散体介质液体。制备平均粒度为 420nm 的亚微细米粒子 SiO_2 的极致密(糊状)的水分散体。从所述分散体将所有的水挤出至微细多孔壁上。之后,将分散体快速冷却成坚固闭合体积的固态。经冷冻的分散体块因此进行在 12Pa 和 -24°C 表面温度下的冷冻干燥,使得所有净化水升华通过出现的多孔结构而进入冷冻干燥器的冷冻区域中。形成与出现升华相关的具有高微孔密度的本体 SiO_2 固体纳米结构。

[0044] 工业实用性

[0045] 所提出的方法的工业应用广泛,从纯的纳米技术应用,到催化化学,到应用在环境和安全工程领域和复合多孔材料和纤维状无机材料的技术。

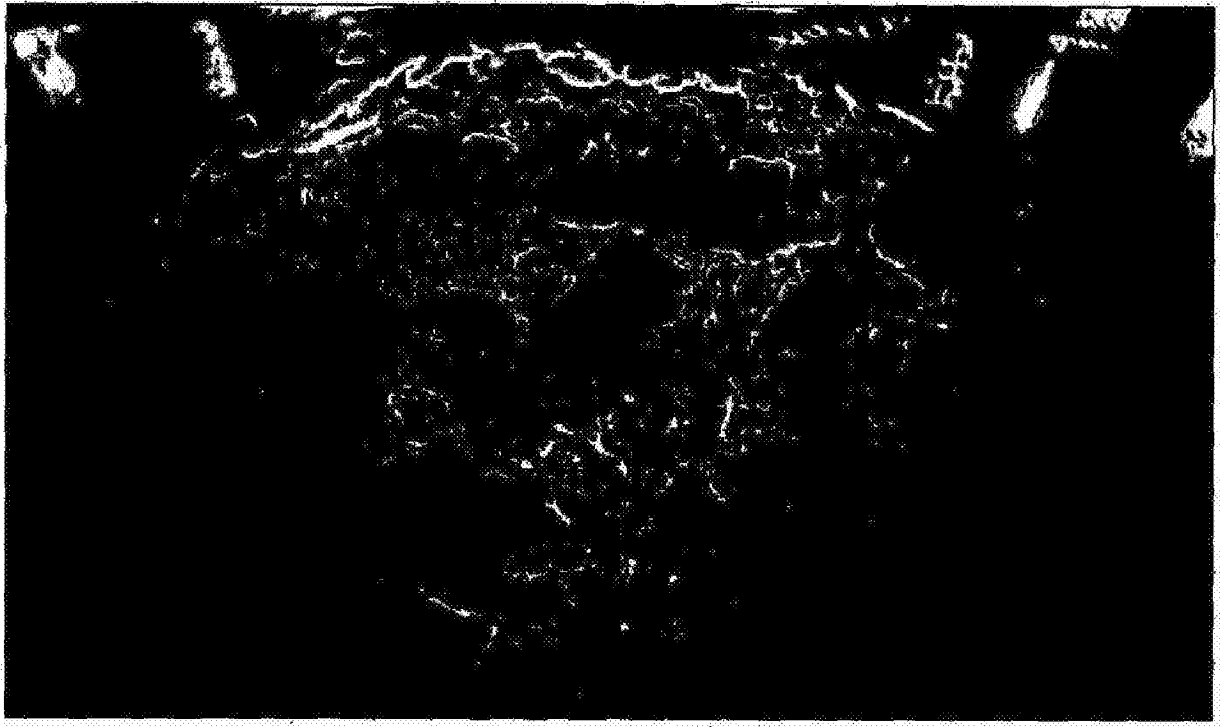


图 1

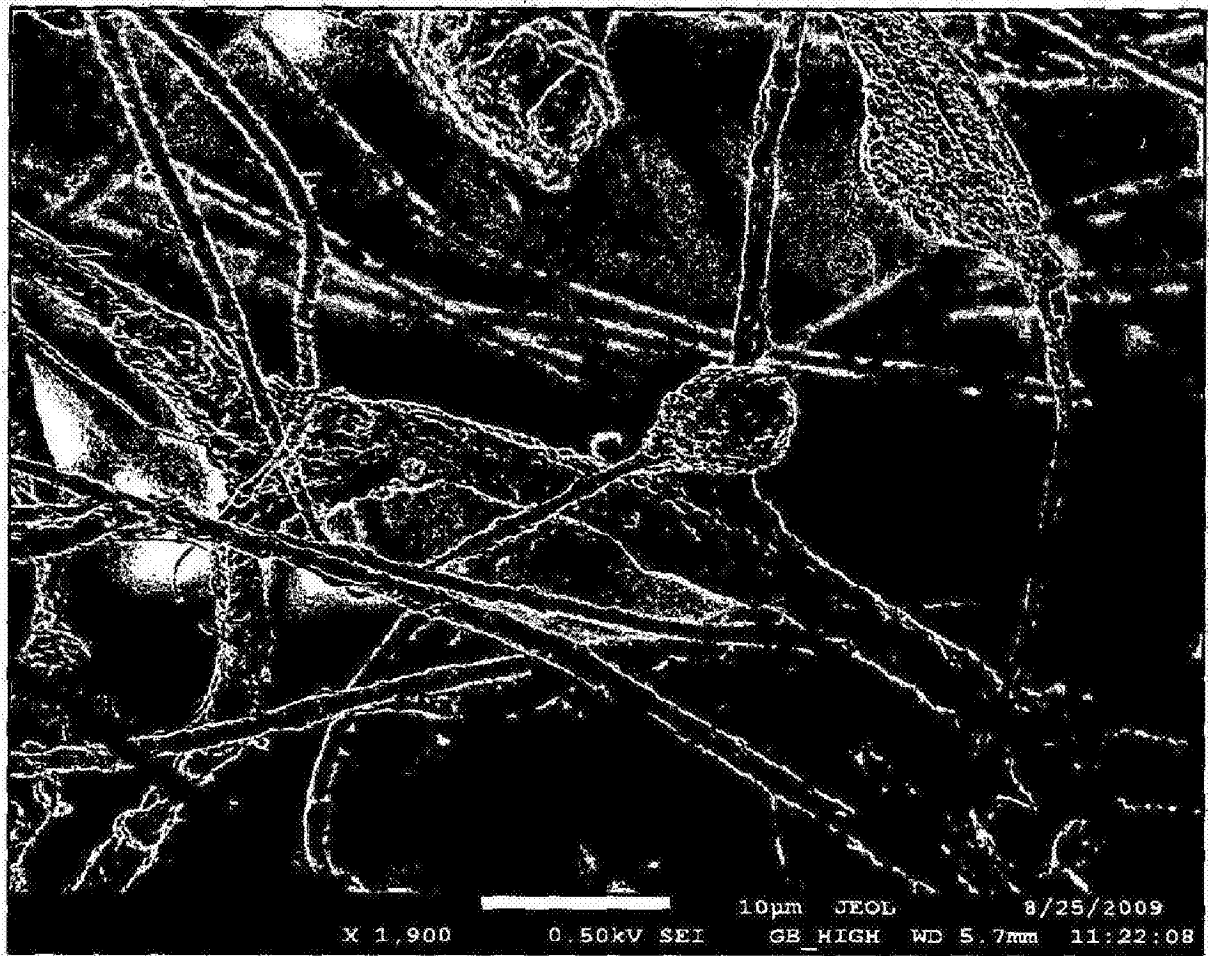


图 2

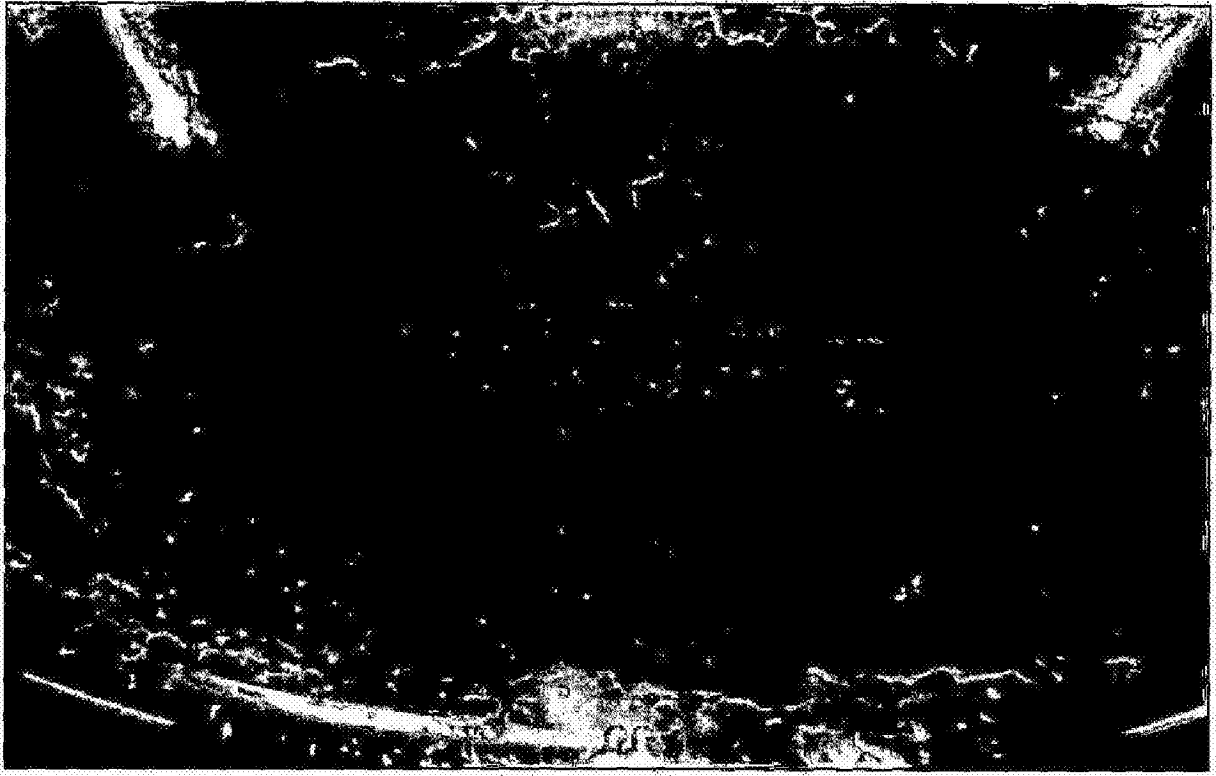


图 3

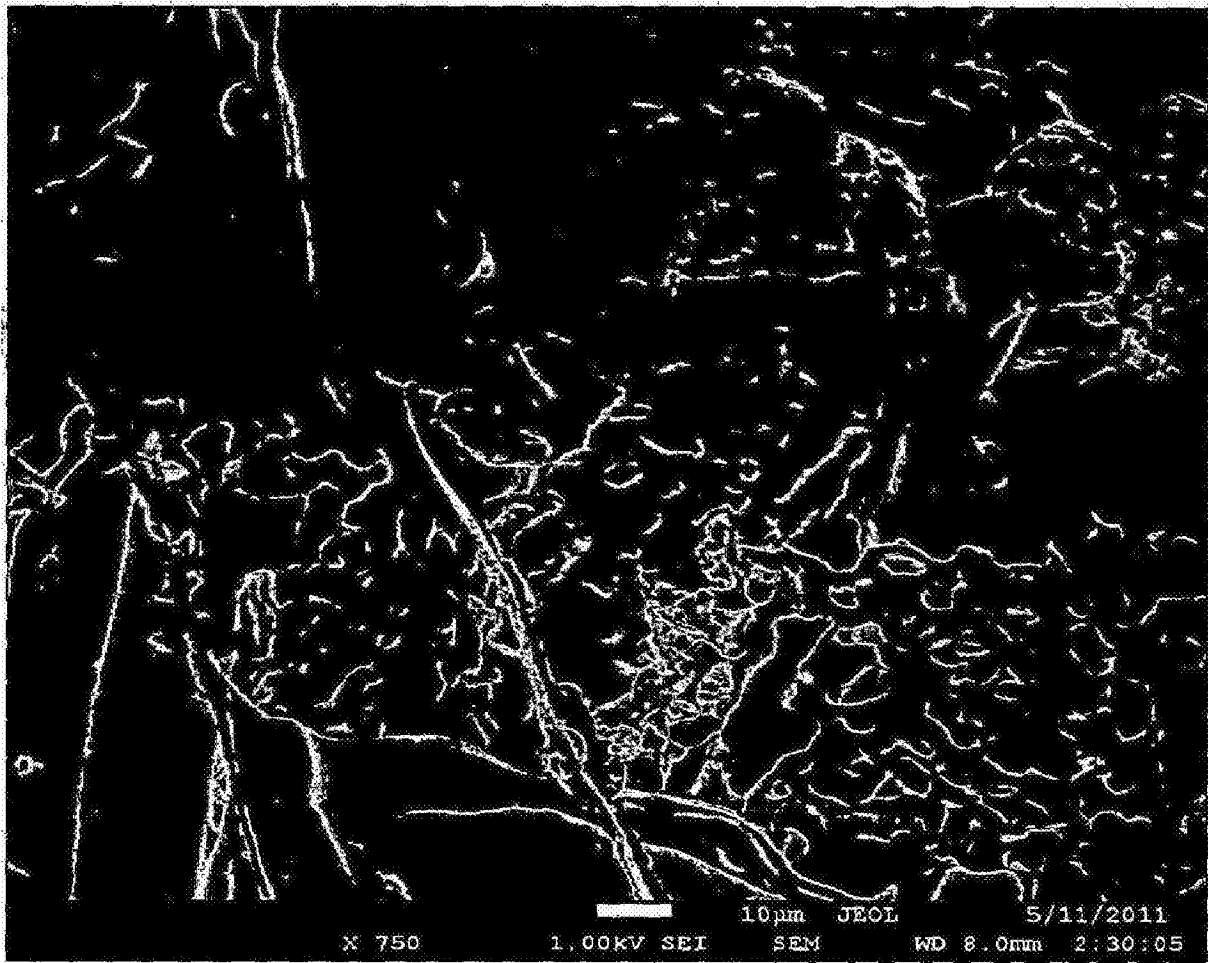


图 4

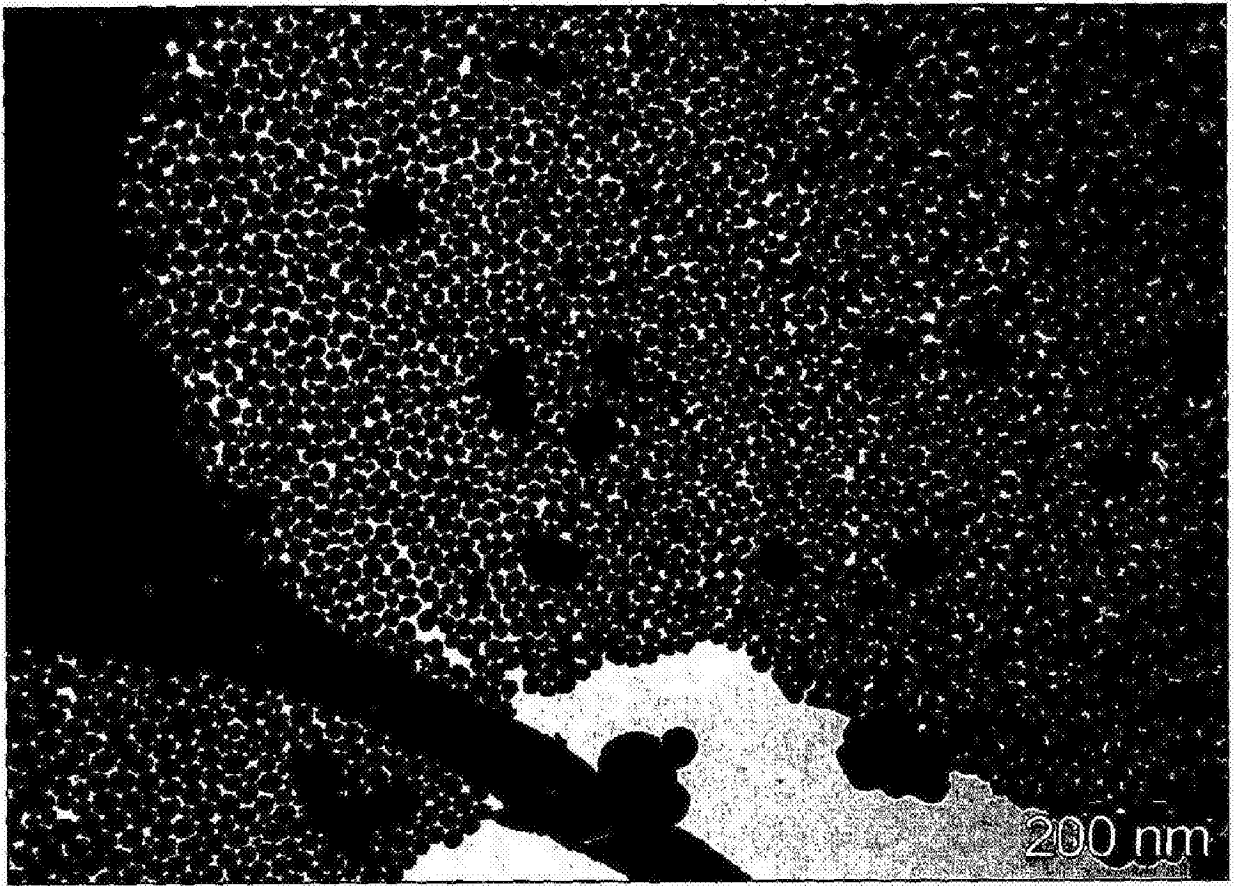


图 5