



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104861202 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201510255966. 4

(22) 申请日 2015. 05. 19

(71) 申请人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街 2 号

(72) 发明人 张志杰 李宗起 费华峰 谭永霞
张学忠

(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 关畅 赵静

(51) Int. Cl.

C08K 7/24(2006. 01)

C08L 83/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种金属氧化物复合材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种金属氧化物复合材料及其制备方法与应用,所述金属氧化物复合材料具备如下特点:1) 粉体材料,粒径为 500nm-1 μ m;2) 形状为三维花状结构,表面为纳米颗粒组成的多孔结构;3) 由氧化铁和金属氧化物 A 组成,其中,所述金属氧化物 A 为氧化钨、氧化锡、氧化铜、氧化铈、氧化锌、氧化锰、氧化镧、氧化镁、氧化钛、氧化锆和氧化铝中的任一种,所述氧化铁和氧化物 A 的摩尔比为 1:(0.05-0.25)。制备方法如下:1) 将可溶性铁盐、可溶性非铁金属盐、酸吸收剂和保护剂于有机溶剂中进行反应,得到混合液;2) 对混合液离心得到沉淀物,对其热处理。方法简单、环保经济、易于规模化,其可有效提高硅橡胶的耐热性能。

1. 一种金属氧化物复合材料,具备如下特点:1) 粉体材料,粒径为 500nm-1 μm ;2) 形状为三维花状结构,表面为纳米颗粒组成的多孔结构;3) 由氧化铁和金属氧化物 A 组成,其中,所述金属氧化物 A 为氧化铟、氧化锡、氧化铜、氧化铈、氧化锌、氧化锰、氧化镧、氧化镁、氧化钛、氧化锆和氧化铝中的任一种,所述氧化铁和氧化物 A 的摩尔比为 1:(0.05-0.5)。

2. 根据权利要求 1 所述的金属氧化物复合材料,其特征在于:所述的金属氧化物复合材料由权利要求 3-7 中任一项所述的制备方法而制备得到。

3. 权利要求 1 或 2 所述的金属氧化物复合材料的制备方法,包括如下步骤:

1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液:将可溶性铁盐、可溶性非铁金属盐、酸吸收剂和保护剂于有机溶剂中进行反应,得到复合金属氧化物前驱体混合液;

2) 制备金属氧化物复合材料:对所述复合金属氧化物前驱体混合液离心得到沉淀物,并对沉淀物进行热处理,得到所述金属氧化物复合材料。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:步骤 1) 中,所述可溶性铁盐为硝酸铁、氯化铁、硝酸铁的水合物和氯化铁的水合物中的至少一种,其中,所述硝酸铁的水合物为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,所述氯化铁的水合物为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

所述可溶性非铁金属盐为 InCl_3 、 SnCl_4 、 CuCl_2 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 ZnCl_2 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 MgCl_2 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 和 AlCl_3 中的任一种;

所述酸吸收剂为尿素、醋酸钠、碳酸氢钠、碳酸钠和氢氧化钠中的至少一种;

所述保护剂为聚乙二醇、四丁基溴化铵、四丁基氢氧化铵、四丁基氯化铵、丙烯酰胺和葡萄糖中的至少一种;

所述有机溶剂为多羟基醇,所述多羟基醇为乙二醇、丙三醇、1,2 丙二醇和 1,4 丁二醇中的至少一种。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的制备方法,其特征在于:步骤 1) 中,所述可溶性铁盐、所述可溶性非铁金属盐、所述保护剂和所述酸吸收剂的摩尔比为 1:(0.05-0.5):(3-20):(3-20);

所述反应的反应温度为 180°C - 260°C ,反应时间为 30-360min。

6. 根据权利要求 3-5 中任一项所述的制备方法,其特征在于:步骤 2) 中,所述热处理的条件如下:热处理的温度为 300°C - 600°C ,热处理的时间为 3-6h,升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

7. 根据权利要求 3-6 中任一项所述的制备方法,其特征在于:步骤 2) 中,所述热处理之前,还包括将所述沉淀物于 50°C - 100°C 下干燥 10-24h 得到复合金属氧化物前驱体的步骤。

8. 权利要求 1 或 2 所述的金属氧化物复合材料在作为耐热性添加剂中的应用。

9. 根据权利要求 8 所述的应用,其特征在于:所述耐热性添加剂为添加到硅橡胶中的耐热性添加剂。

一种金属氧化物复合材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于复合材料制备领域,具体涉及一种金属氧化物复合材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 随着纳米技术的发展,二元或多元纳米复合材料因其特殊的组成结构越来越多的引起人们的广泛关注,纳米复合材料不仅具有本体一元纳米材料的基本性能而且具有一元本体纳米材料所不具有的一些性能。从某种意义上说,纳米复合材料的研究势必会把纳米科技推向一个新的层次,三维自组装纳米材料相比于低维材料,具有截然不同的性能,因此也就具有新颖的应用。现有文献报道,大多是制备一元本体三维纳米材料,鲜有二元甚至多元三维复合纳米材料的制备,三维复合纳米材料的制备,最好是在一元纳米材料制备基础上引入第二种纳米材料,同步原位的形成最终的复合材料。在以往报道中,合成的复合材料往往是方法复杂、合成过程中需要特殊的仪器、毒性大、耗能大、形貌不规则等缺点。因此发展一条环保、廉价、有效的方法来合成三维二元纳米金属氧化物,并通过简单调控就能最终获得不同掺杂比例的纳米复合材料是十分必要的。

[0003] 硅橡胶具有优异的耐热性,广泛应用于航空航天等高技术领域,但随着科技进步,这些领域对硅橡胶的耐热性提出了更高的要求。添加抗氧剂改善硅橡胶热性能的方法实用、简便,是提高其热性能的重要途径。最常用的抗氧剂是以氧化铁为代表的金属氧化物及其衍生物。在单一氧化铁基础上引入第二元素,因螯合效应会比单一氧化铁在硅橡胶中起到的作用好,但如何用一种简便的方法合成出含铁的二元纳米金属氧化物,并将其应用到硅橡胶,以提高其耐热性能,仍需进一步的研究。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种金属氧化物复合材料及其制备方法。

[0005] 本发明所提供的金属氧化物复合材料具备如下特点:1) 粉体材料,粒径为500nm-1 μ m;2) 形状为三维花状结构,表面为纳米颗粒组成的多孔结构;3) 由氧化铁和金属氧化物A组成,其中,所述金属氧化物A为氧化钨、氧化锡、氧化铜、氧化铈、氧化锌、氧化锰、氧化镧、氧化镁、氧化钛、氧化锆和氧化铝中的任一种,所述氧化铁和氧化物A的摩尔比为1:(0.05-0.5)。

[0006] 本发明所提供的金属氧化物复合材料由下述制备方法制备得到。

[0007] 本发明所提供的金属氧化物复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液:将可溶性铁盐、可溶性非铁金属盐、酸吸收剂和保护剂于有机溶剂中进行反应,得到复合金属氧化物前驱体混合液;

[0009] 2) 制备金属氧化物复合材料:对所述复合金属氧化物前驱体混合液离心得到沉淀物,并对沉淀物进行热处理,得到所述金属氧化物复合材料。

[0010] 上述制备方法中,步骤1)中,所述可溶性铁盐具体可为硝酸铁、氯化铁、硝

酸铁的水合物和氯化铁的水合物中的至少一种,其中,所述硝酸铁的水合物具体可为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,所述氯化铁的水合物具体可为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0011] 所述可溶性非铁金属盐具体可为 InCl_3 、 SnCl_4 、 CuCl_2 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 ZnCl_2 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 MgCl_2 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 和 AlCl_3 中的任一种。

[0012] 所述酸吸收剂具体可为尿素、醋酸钠、碳酸氢钠、碳酸钠和氢氧化钠中的至少一种。

[0013] 所述保护剂为聚乙二醇、四丁基溴化铵、四丁基氢氧化铵、四丁基氯化铵、丙烯酰胺和葡萄糖中的至少一种。

[0014] 所述可溶性铁盐、所述可溶性非铁金属盐、所述保护剂和所述酸吸收剂的摩尔比为 1: (0.05-0.5) : (3-20) : (3-20)。

[0015] 所述反应的反应温度为 180°C - 260°C ,反应时间为 30-360min。

[0016] 所述有机溶剂为多羟基醇,所述多羟基醇具体可为乙二醇、丙三醇、1.2 丙二醇和 1.4 丁二醇中的至少一种。

[0017] 上述制备方法中,步骤 2) 中,所述热处理的条件如下:热处理的温度为 300°C - 600°C ,热处理的时间为 3-6h,升温速率为 $20\text{--}50^\circ\text{C}/\text{min}$ 。具体可以 $20\text{--}50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温 (25°C) 升至 450°C ,并于此温度下热处理 3-6h。

[0018] 所述热处理之前,还包括将所述沉淀物于 50°C - 100°C 下干燥 10-24h 得到复合金属氧化物前驱体的步骤。

[0019] 所述金属氧化物复合材料为二元纳米复合金属氧化物。

[0020] 此外,本发明所制备得到的金属氧化物复合材料在作为耐热性添加剂中的应用也属于本发明的保护范围。

[0021] 上述应用中,所述耐热性添加剂具体可为添加到到硅橡胶中的耐热性添加剂。

[0022] 与添加到硅橡胶中的单一氧化铁相比,通过将金属氧化物复合材料添加到硅橡胶中,能够有效地提高硅橡胶耐热性能,能广泛应用于硅橡胶耐热领域。

[0023] 与其他现有制备技术相比,本发明所采用的方法具有如下特点:

[0024] (1) 采用廉价无毒的金属盐,廉价的酸吸收剂和保护剂,反应条件容易,后处理简单,故具有环保,易于操作、便于规模化生产不同比例,不同铁基二元复合金属氧化物的优点。

[0025] (2) 前驱体只需在高温灼烧即可转化为复合纳米氧化物,灼烧前后形貌基本不变,无需复杂的转化过程。

[0026] (3) 所得到的复合金属氧化物纳米材料比表面积大,表面多空。

[0027] (4) 在硅橡胶耐热性考察中,金属氧化物复合材料可有效地提高硅橡胶耐热性能。

附图说明

[0028] 图 1 为实施例 1 中制备的铁钢复合金属氧化物的扫描电镜照片。

[0029] 图 2 为实施例 6 中制备的铁锡复合金属氧化物的扫描电镜照片。

[0030] 图 3 为分别添加实施例 1、6 制备的复合金属氧化物的硅橡胶在氮气气氛下的 TG 曲线。

[0031] 图 4 为实施例 1 中制备的铁钢复合金属氧化物的孔径分布图。

[0032] 图 5 为实施例 1 中制备的铁钢复合金属氧化物的孔径分布图。

具体实施方式

[0033] 下面通过具体实施例对本发明的方法进行说明,但本发明并不局限于此,凡在本发明的精神和原则之内所做的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0034] 下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0035] 下述所述试剂均购自北京化学试剂厂。

[0036] 实施例 1、制备金属氧化物复合材料:

[0037] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液:依次将 $\text{FeCl}_3(0.006\text{mol})$ 、 $\text{InCl}_3(0.0015\text{mol})$ 、四丁基溴化铵 (0.06mol) 和尿素 (0.06mol) 加入到 180ml 的乙二醇中,搅拌使溶液澄清,然后升温加热到 240°C ,持续 4h;

[0038] 2) 制备金属氧化物复合材料:待温度降至到室温后,用乙醇离心洗涤 5 次, 100°C 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 450°C 并恒温保持 4h。冷却后得到花状铁钢纳米复合金属氧化物。所得到的铁钢纳米复合金属氧化物的形貌如图 1 所示,从图 1 可知:其形貌为三维花状结构,表面为纳米颗粒组成的多孔结构;铁钢纳米复合金属氧化物的粒径为 500nm。利用 ICP-AES(电感耦合等离子体原子发射光谱法)测定最终产物中金属元素的摩尔比例,得知:铁钢纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化钢的摩尔比为 4:1,通过比表面积测试,得到复合金属氧化物的比表面积的测试结果如图 4 所示,从图 4 可得知:纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm,比表面积为 $29\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0039] 实施例 2、制备金属氧化物复合材料:

[0040] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液:依次将 $\text{FeCl}_3(0.006\text{mol})$ 、 $\text{InCl}_3(0.0005\text{mol})$ 、四丁基氯化铵 (0.03mol) 和碳酸钠 (0.054mol) 加入到 180ml 的 1,2 丙二醇溶液中,搅拌使溶液澄清,然后升温加热到 250°C ,持续 5h;

[0041] 2) 制备金属氧化物复合材料:待温度降至到室温后,用乙醇离心洗涤 5 次, 100°C 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 450°C 并恒温保持 4h。冷却后得到铁钢纳米复合金属氧化物,其形貌为三维花状结构,表面为纳米颗粒组成的多孔结构;铁钢纳米复合金属氧化物的粒径为 500nm。利用 ICP-AES 测定最终产物中金属元素的摩尔比例。得知:铁钢纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化钢的摩尔比为 12:1,纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm,比表面积为 $34\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

[0042] 实施例 3、制备金属氧化物复合材料:

[0043] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液:依次将 $\text{FeCl}_3(0.006\text{mol})$ 、 $\text{InCl}_3(0.0015\text{mol})$ 、聚乙二醇分子量为 5000 (0.06mol) 和碳酸氢钠 (0.06mol) 加入到 180ml 的 1,4 丁二醇溶液中,搅拌使溶液澄清,然后升温加热到 250°C ,持续 5h;

[0044] 2) 制备金属氧化物复合材料:待温度降至到室温后,用乙醇离心洗涤 5 次, 100°C 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 450°C 并恒温保持 4h。得到铁钢纳米复合金属氧化物,其形貌为三维花状结构,表面为纳米颗粒组成的多孔结构;铁钢纳米复合金属氧化物的粒径为 500nm。利用 ICP-AES 测定最终产物中金属元素的

摩尔比例。得知：铁镉纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化镉的摩尔比为 4:1，纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm，比表面积为 $29\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0045] 实施例 4、制备金属氧化物复合材料：

[0046] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液：依次将 $\text{FeCl}_3(0.006\text{mol})$ 、 $\text{InCl}_3(0.0015\text{mol})$ 、四丁基氢氧化铵 (0.06mol) 和碳酸氢钠 (0.06mol) 加入到 180ml 的丙三醇溶液中，机械搅拌使溶液澄清，然后升温加热到 260°C ，持续 5h；

[0047] 2) 制备金属氧化物复合材料：待温度降至到室温后，用乙醇离心洗涤 5 次， 100°C 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 450°C 并恒温保持 4h。得到铁镉纳米复合金属氧化物，500nm。利用 ICP-AES 测定最终产物中金属元素的摩尔比例。得知：铁镉纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化镉的摩尔比为 4:1，纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm，比表面积为 $36\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0048] 实施例 5、制备金属氧化物复合材料：

[0049] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液：依次将 $\text{FeCl}_3(0.006\text{mol})$ 、 $\text{SnCl}_4(0.0012\text{mol})$ 、四丁基溴化铵 (0.04mol) 和碳酸氢钠 (0.08mol) 加入到 180ml 的 1,2 丙二醇溶液中，搅拌使溶液澄清，然后升温加热到 250°C ，持续 4h；

[0050] 2) 制备金属氧化物复合材料：待温度降至到室温后，用乙醇离心洗涤 4 次， 100°C 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 450°C 并恒温保持 4h。冷却后，得到铁锡复合金属氧化物，500nm，用 ICP-AES 测定最终产物中金属元素的摩尔比例。得知：铁锡纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化锡的摩尔比为 5:1，纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm，比表面积为 $32\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0051] 实施例 6、制备金属氧化物复合材料：

[0052] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液：依次将 $\text{FeCl}_3(0.006\text{mol})$ 、 $\text{SnCl}_4(0.0015\text{mol})$ 、四丁基氯化铵 (0.06mol) 和碳酸钠 (0.07mol) 加入到 180ml 的乙二醇溶液中，搅拌使溶液澄清，然后升温加热到 250°C ，持续 4h；

[0053] 2) 制备金属氧化物复合材料：待温度降至到室温后，用乙醇离心洗涤 4 次， 100°C 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 450°C 并恒温保持 4h。冷却后，得到铁锡复合金属氧化物。所得到的铁锡纳米复合金属氧化物的形貌如图 2 所示，从图 2 可知：其形貌为三维花状结构，表面为纳米颗粒组成的多孔结构；铁锡纳米复合金属氧化物的粒径为 450nm，用 ICP-AES 测定最终产物中金属元素的摩尔比例铁锡纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化锡的摩尔比为 4:1。通过比表面积测试方法，铁锡复合金属氧化物的比表面积的测试结果如图 5 示，从图 5 得知：纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm，比表面积为 $55\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0054] 实施例 7、制备金属氧化物复合材料：

[0055] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液：依次将 $\text{FeCl}_3(0.004\text{mol})$ 、 $\text{SnCl}_4(0.0008\text{mol})$ 、四丁基氯化铵 (0.03mol) 和碳酸钠 (0.07mol) 加入到 180ml 的乙二醇溶液中，搅拌使溶液澄清，然后升温加热到 250°C ，持续 4h；

[0056] 2) 制备金属氧化物复合材料：待温度降至到室温后，用乙醇离心洗涤 4 次， 100°C 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 450°C 并恒温保持 4h。冷却后，得到铁锡复合金属氧化物，其形貌为三维花状结构，表面为纳米颗粒组成的多

孔结构；铁锡复合金属氧化物的粒径为 500nm，用 ICP-AES 测定最终产物中金属元素的摩尔比例。得知：铁锡纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化锡的摩尔比为 5:1，纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm，测得铁锡复合金属氧化物的比表面积为 $52\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0057] 实施例 8、制备金属氧化物复合材料：

[0058] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液：依次将 FeCl_3 (0.005mol)、 SnCl_4 (0.001mol)、聚乙二醇分子量为 3000(0.04mol) 和醋酸钠(0.06mol) 加入到 180ml 的 1,4 丁二醇溶液中，搅拌使溶液澄清，然后升温加热到 260°C ，持续 5h；

[0059] 2) 制备金属氧化物复合材料：待温度降至到室温后，用乙醇离心洗涤 4 次， 100°C 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 450°C 并恒温保持 4h。冷却后，得到铁锡复合金属氧化物，其形貌为三维花状结构，表面为纳米颗粒组成的多孔结构；铁锡复合金属氧化物的粒径为 500nm，用 ICP-AES 测定最终产物中金属元素的摩尔比例。得知：铁锡纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化锡的摩尔比为 5:1，纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm，比表面积测试方法，测得铁锡复合金属氧化物的比表面积为 $65\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0060] 实施例 9、制备金属氧化物复合材料：

[0061] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液：依次将 FeCl_3 (0.009mol)、 SnCl_4 (0.001mol)、四丁基溴化铵(0.04mol) 和碳酸氢钠(0.04mol) 加入到 180ml 的乙二醇溶液中，搅拌使溶液澄清，然后升温加热到 240°C ，持续 4h；

[0062] 2) 制备金属氧化物复合材料：待温度降至到室温后，用乙醇离心洗涤 4 次， 100°C 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 450°C 并恒温保持 4h。冷却后，得到铁锡复合金属氧化物，其形貌为三维花状结构，表面为纳米颗粒组成的多孔结构；铁锡复合金属氧化物的粒径为 500nm，用 ICP-AES 测定最终产物中金属元素的摩尔比例。得知：铁锡纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化锡的摩尔比为 9:1，纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm，比表面积测试方法，测得铁锡复合金属氧化物的比表面积为 $51\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0063] 实施例 10、制备金属氧化物复合材料：

[0064] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液：依次将 FeCl_3 (0.007mol)、 SnCl_4 (0.001mol)、四丁基氯化铵(0.09mol) 和尿素(0.09mol) 加入到 180ml 的 1,2 丙二醇溶液中，搅拌使溶液澄清，然后升温加热到 180°C ，持续 5h；

[0065] 2) 制备金属氧化物复合材料：待温度降至到室温后，用乙醇离心洗涤 4 次， 100°C 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 450°C 并恒温保持 4h。冷却后，得到铁锡复合金属氧化物，其形貌为三维花状结构，表面为纳米颗粒组成的多孔结构；铁锡复合金属氧化物的粒径为 500nm，用 ICP-AES 测定最终产物中金属元素的摩尔比例。得知：铁锡纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化锡的摩尔比为 7:1，纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm，比表面积测试方法，测得铁锡复合金属氧化物的比表面积为 $54\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0066] 实施例 11、制备金属氧化物复合材料：

[0067] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液：依次将 FeCl_3 (0.006mol)、 SnCl_4 (0.001mol)、聚乙二醇分子量为 10000(0.06mol) 和醋酸钠(0.05mol) 加入到 180ml 的

乙二醇溶液中,搅拌使溶液澄清,然后升温加热到 260℃,持续 5h;

[0068] 2) 制备金属氧化物复合材料:待温度降至到室温后,用乙醇离心洗涤 4 次,100℃ 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 25℃ /min 升温速率升温至 450℃ 并恒温保持 4h。冷却后,得到铁锡复合金属氧化物,其形貌为三维花状结构,表面为纳米颗粒组成的多孔结构;铁锡复合金属氧化物的粒径为 500nm,用 ICP-AES 测定最终产物中金属元素的摩尔比例。得知:铁锡纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化锡的摩尔比为 6:1,纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm,比表面积测试方法,测得铁锡复合金属氧化物的比表面积为 $56\text{m}^2\text{g}^{-1}$

[0069] 实施例 12、制备金属氧化物复合材料:

[0070] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液:依次将 $\text{FeCl}_3(0.008\text{mol})$ 、 $\text{SnCl}_4(0.001\text{mol})$ 、四丁基溴化铵 (0.06mol) 和碳酸氢钠 (0.06mol) 加入到 180ml 的 1,4 丁二醇溶液中,搅拌使溶液澄清,然后升温加热到 200℃,持续 5h;

[0071] 2) 制备金属氧化物复合材料:待温度降至到室温后,用乙醇离心洗涤 4 次,100℃ 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 25℃ /min 升温速率升温至 450℃ 并恒温保持 4h。冷却后,得到铁锡复合金属氧化物,其形貌为三维花状结构,表面为纳米颗粒组成的多孔结构;铁锡复合金属氧化物的粒径为 500nm,用 ICP-AES 测定最终产物中金属元素的摩尔比例。得知:铁锡纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化锡的摩尔比为 8:1,纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm,比表面积测试方法,测得铁锡复合金属氧化物的比表面积为 $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0072] 实施例 13、制备金属氧化物复合材料:

[0073] 1) 制备复合金属氧化物前驱体混合液:依次将 $\text{FeCl}_3(0.006\text{mol})$ 、 $\text{SnCl}_4(0.0012\text{mol})$ 、四丁基溴化铵 (0.06mol) 和碳酸钠 (0.06mol) 加入到 180ml 的 1,2 丙二醇和乙二醇混合溶液中(体积比为 1:1),搅拌使溶液澄清,然后升温加热到 260℃,持续 5h;

[0074] 2) 制备金属氧化物复合材料:待温度降至到室温后,用乙醇离心洗涤 4 次,100℃ 下干燥 20h。把干燥好的粉体放入马弗炉中以 25℃ /min 升温速率升温至 450℃ 并恒温保持 4h。冷却后,得到铁锡复合金属氧化物,其形貌为三维花状结构,表面为纳米颗粒组成的多孔结构;铁锡复合金属氧化物的粒径为 500nm,用 ICP-AES 测定最终产物中金属元素的摩尔比例。得知:铁锡纳米复合金属氧化物中氧化铁和氧化锡的摩尔比为 5:1,纳米复合材料孔径大部分分布在 8-40nm,比表面积测试方法,测得铁锡复合金属氧化物的比表面积为 $63\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0075] 实施例 14、金属氧化物复合材料对硅橡胶耐热性能的影响:

[0076] 将实施案例 1 中制备的花状铁锡纳米复合金属氧化物添加到硅橡胶中,使其摩尔百分比分别为 1%,5%,10%,三辊混炼,固化;

[0077] 将实施案例 6 制备的花状铁锡纳米复合金属氧化物添加到硅橡胶中,使其摩尔百分比分别为 1%,5%,10%,三辊混炼,固化;

[0078] 将商用氧化铁(AR 级,购自北京化学试剂公司)添加到硅橡胶中,使其摩尔百分比分别为 1%,5%,10%,三辊混炼,固化;

[0079] 对上述得到的三组硅橡胶在氮气气氛下进行热重分析,相应的 TG 曲线如图 3 所

示,从图 3 可得知:铁钢复合物材料在氮气下热转变温度最高接近 610℃,铁锡复合金属氧化物为 600℃,而商用 AR 级的氧化铁温度才为 440℃,复合金属氧化物比普通氧化铁热转变温度提高近 150℃。对硅橡胶耐热性影响的分析结果如表 1 所示,从表 1 可得知:与商用氧化铁相比,本发明所制备的金属氧化物复合材料无论在恒温热失重抑或 TG 上,其对硅橡胶的耐热性能均有所提高,且以摩尔百分比 5% 的量添加到硅橡胶中,对硅橡胶的耐热性能提高最大。

[0080] 表 1、具有花状结构金属氧化物复合材料对硅橡胶耐热性能的影响

[0081]

| 名称 | 恒温热失重 350℃×12h | | | 氮气气氛下 onset 温度 | | |
|-------------|----------------|------|-------|----------------|------|------|
| | 1% | 5% | 10% | 1% | 5% | 10% |
| 铁钢纳米复合金属氧化物 | 11.2% | 5.3% | 9.7% | 526℃ | 598℃ | 559℃ |
| 铁锡纳米复合金属氧化物 | 13.5% | 6.8% | 10.2% | 503℃ | 567℃ | 534℃ |
| 商用氧化铁 | 16.2% | 7.3% | 10.9% | 450℃ | 468℃ | 452℃ |

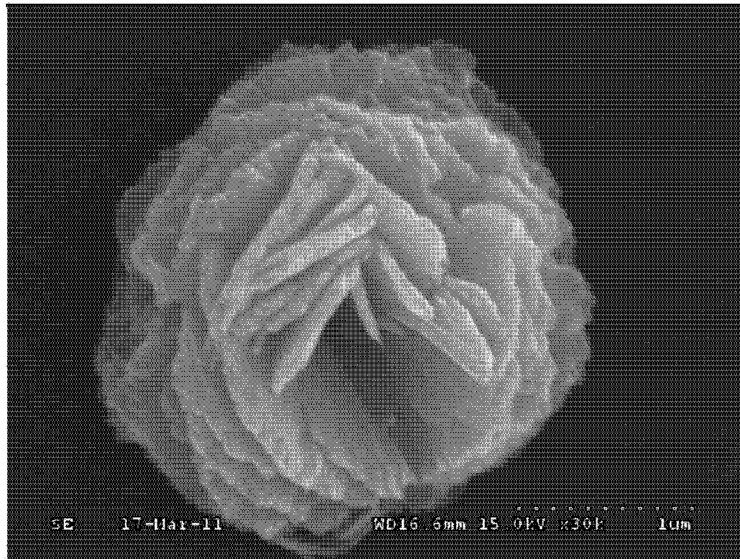


图 1

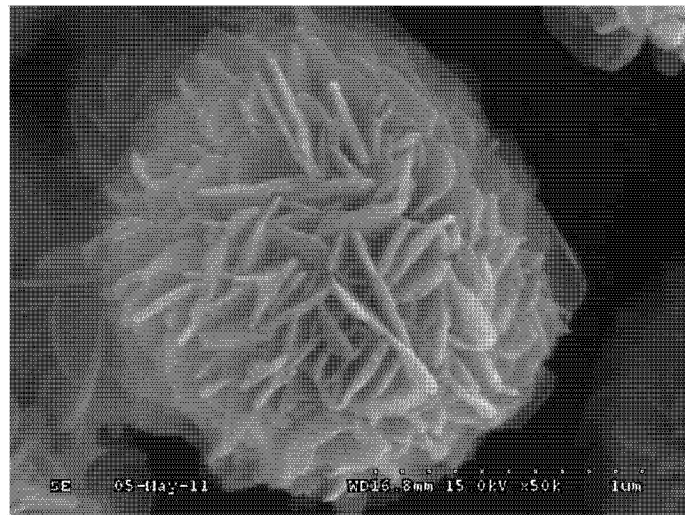


图 2

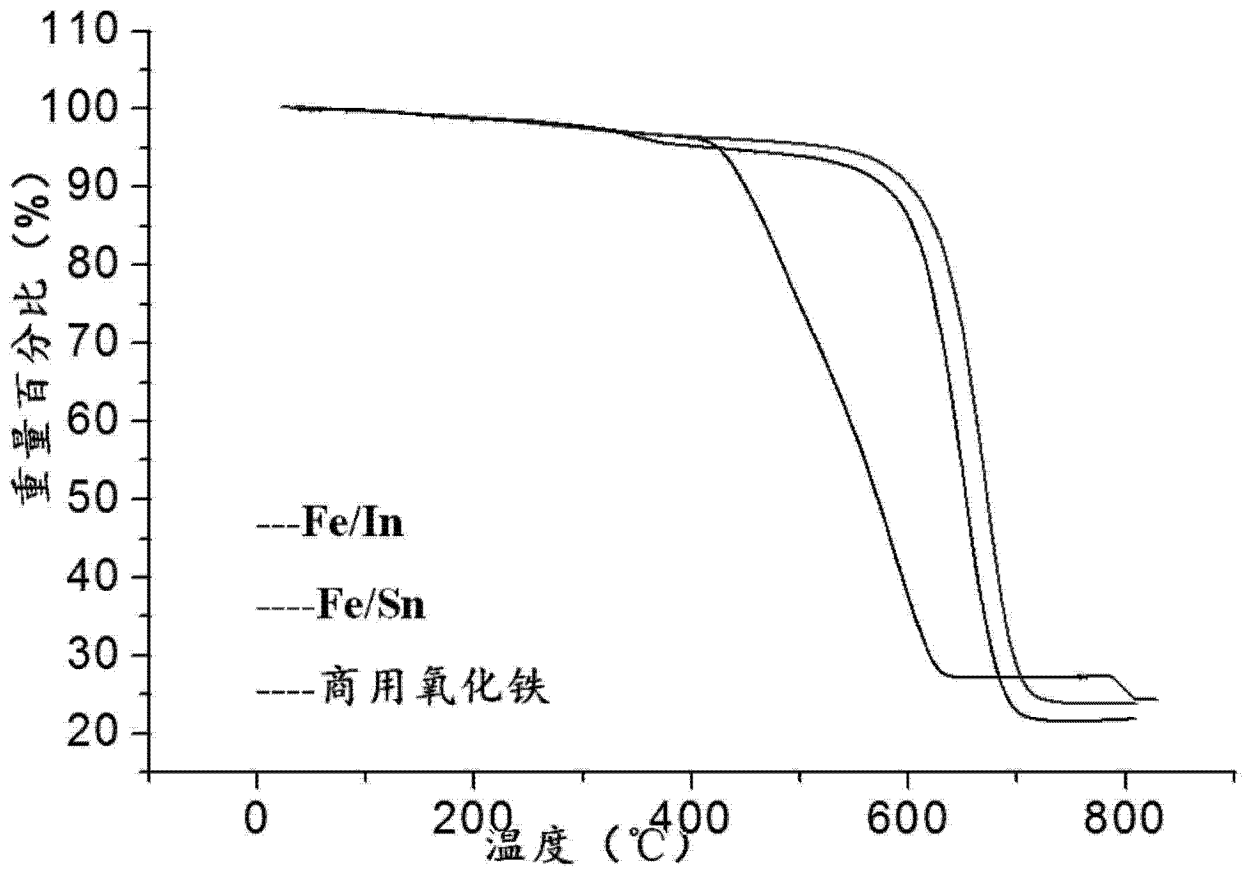


图 3

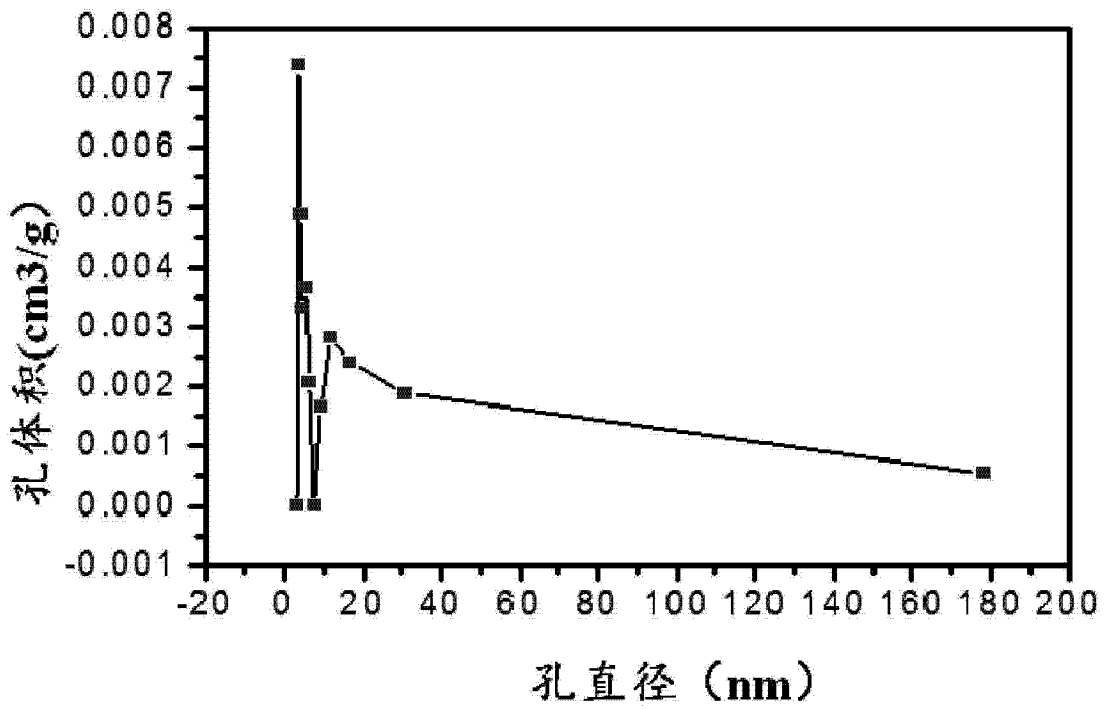


图 4

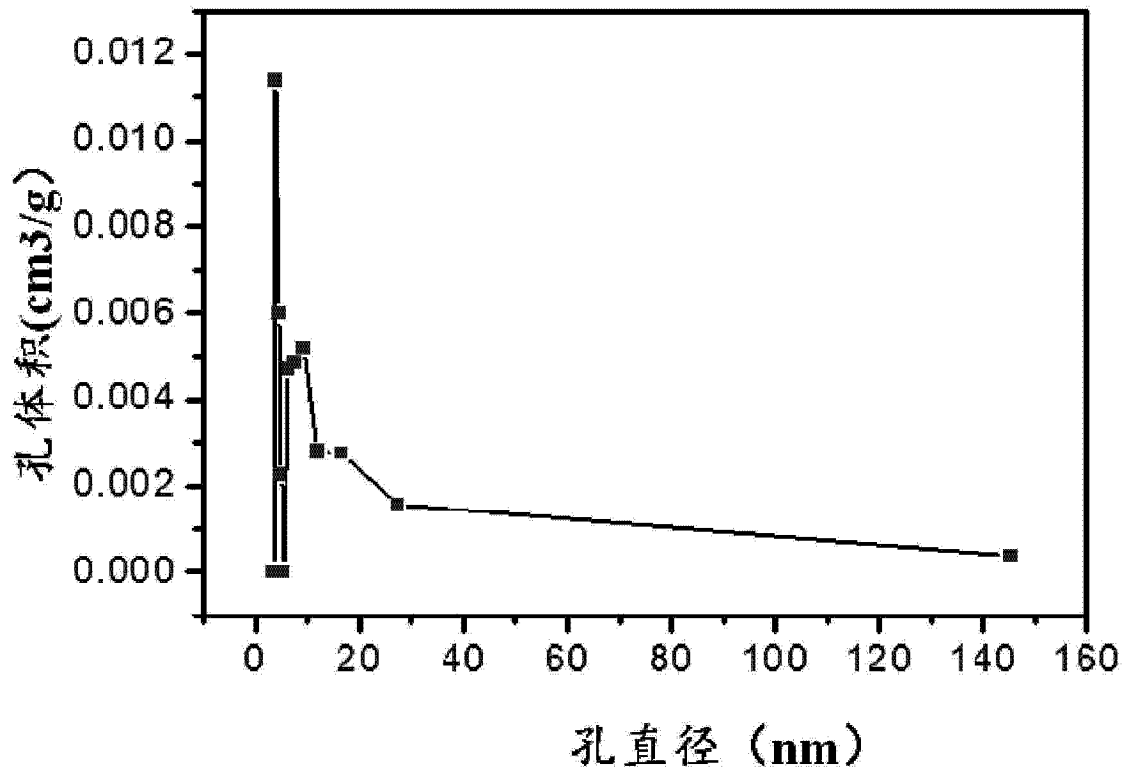


图 5