



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114538949 A

(43) 申请公布日 2022.05.27

(21) 申请号 202210174216.4

(22) 申请日 2022.02.24

(71) 申请人 洛阳理工学院

地址 471003 河南省洛阳市高新区丰华路8号

(72) 发明人 董宾宾 张锐 闵志宇 洪旭民
郭育森 庞宇 郑希辰 王黎
殷超凡 王青峰 王玉江

(74) 专利代理机构 洛阳华和知识产权代理事务所(普通合伙) 41203
专利代理师 刘亚莉

(51) Int. Cl.

C04B 38/00 (2006.01)

C04B 35/56 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

A61K 47/02 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

B01J 27/20 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 35/08 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

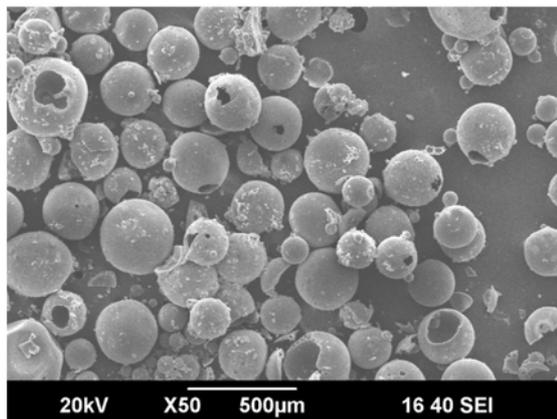
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,分别配制一份油相和两份表面活性剂含量不同的水相。将表面活性剂含量少的水相滴加到油相中形成油包水型乳状液。再将油包水型乳状液滴加至表面活性剂含量高的水相中,形成水包油包水型乳状液,将所得水包油包水型乳状液置于恒温恒湿箱中加热使油相固化,最后热处理得到具有多尺度孔结构的SiOC微球。本发明结合了水包油包水乳状液法和液态造孔剂法,方法简单,易操作,成本低,无毒,可制备出具有多尺度孔结构的SiOC微球,所制备的SiOC微球在锂离子电池、催化剂载体、药物载体等领域具有广泛的应用前景。



1. 一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,其特征在于具体包括以下步骤:

(1)、将水和表面活性剂混合,配制两份表面活性剂含量不同的水相,表面活性剂含量低的水相为水相I,表面活性剂含量高的水相为水相II;将前驱体、液态造孔剂和催化剂混合,配制成油相;

(2)、将步骤(1)所得水相I逐滴滴加到步骤(1)所得油相中,获得油包水型乳状液;

(3)、将步骤(2)所得油包水型乳状液逐滴滴加到步骤(1)所得水相II中,获得水包油包水型乳液;

(4)、将步骤(3)所得水包油包水型乳液置于恒温恒湿箱中加热固化,获得球形凝胶;

(5)、将步骤(4)所得球形凝胶在保护气氛下进行热处理,制得具有多尺度孔结构的SiOC微球。

2. 如权利要求1所述的一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述表面活性剂为阳离子表面活性剂或阴离子表面活性剂,水相I中表面活性剂的质量占水相I中水质量的0.1~10%,水相II中表面活性剂的质量占水相II中水质量的10~100%。

3. 如权利要求1所述的一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,其特征在于,步骤(1)水相I中水的质量为油相质量的0.5~10倍,步骤(1)水相II中水的质量为油相质量的2~100倍。

4. 如权利要求1所述的一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的前驱体包括但不限于聚甲基苯基硅氧烷,含氢聚硅氧烷,四甲基-四乙烯基环四硅氧烷中的一种或多种。

5. 如权利要求1所述的一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的液态造孔剂包括但不限于聚二甲基硅氧烷、环甲基硅氧烷、氨基硅氧烷、聚醚聚硅氧烷共聚物中的一种或多种,其加入质量占前驱体质量的0~950%。

6. 如权利要求1所述的一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的催化剂为贵金属基化合物或贵金属基络合物,其加入质量占前驱体质量的0.1%~10%。

7. 如权利要求1所述的一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,其特征在于,步骤(4)加热固化时恒温恒湿箱的温度为50~150℃,相对湿度为10~99%,固化时间为0.1~100h。

8. 如权利要求1所述的一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,其特征在于,步骤(5)所述保护气氛为氮气或氩气,所述的热处理是在温度为800~1300℃下保温0~10h。

9. 如权利要求1所述的一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,其特征在于,所制备的具有多尺度孔结构的SiOC微球的尺寸为200nm~1mm, SiOC微球内部含有一个或多个孔径在1~200μm的球形大孔和大量孔径在0.1~300nm的小孔。

10. 如权利要求1所述的一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,所制备的具有复合孔结构的多孔SiOC微球在锂离子电池、催化剂载体、药物载体方面的应用。

一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷材料的制备技术领域,涉及一种具有多尺度孔结构的SiOC微球。

背景技术

[0002] 近年来多孔陶瓷微球由于具有优异的化学稳定性、热稳定性,高机械强度,无毒,便于回收等优异性能已广泛用做增强填充料,高温隔热材料和高性能涂料的原料,催化剂载体,药物载体等。

[0003] 目前制备多孔陶瓷微球的方法有很多,主要包括机械滚球工艺,溶胶凝胶工艺,喷雾干燥工艺,气流成球工艺,微流控工艺;相关的造孔工艺包括固态造孔剂,模板法,乳液法,发泡法等。然而以上工艺存在许多不足,比如能耗高,微球的球形度差,且对陶瓷粉体的要求高。

[0004] 前驱体转化法是近年来兴起的一种先进陶瓷制备工艺,通过化学合成方法制备可经热处理转化为陶瓷材料的聚合物前驱体,充分利用聚合物具有良好流动性和可加工性的特点,对聚合物加工成型,进而热处理获得先进陶瓷材料。与传统的陶瓷工艺相比,此方法具有许多优势,包括:分子尺度的可设计性,成熟的工艺基础,低温陶瓷化和可加工性。

[0005] 因此,近年来,有许多工作采用前驱体转化法制备多孔陶瓷微球,主要是结合固态造孔剂、液态造孔剂、乳液法等。但这些造孔方法单一,制备的多孔陶瓷微球的孔径单一。多孔陶瓷微球的孔结构特征,尤其是孔径分布,决定了该材料的应用范围。

发明内容

[0006] 基于以上问题,本发明提供一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,该方法结合了水包油包水乳状液法和液态造孔剂法,可制备出具有多尺度孔结构的SiOC微球,该SiOC微球的尺寸为200nm~1mm, SiOC微球内部含有一个或多个孔径在1~200 μ m的球形大孔和大量孔径在0.1~300nm的小孔。本发明制备方法简单,易操作,成本低,无毒,所制备的多孔SiOC微球在锂离子电池、催化剂载体、药物载体等领域具有广泛的应用前景。

[0007] 本发明的目的之一在于提供一种具有多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,具体包括以下步骤:

[0008] (1)、将水和表面活性剂混合,配制两份表面活性剂含量不同的水相,表面活性剂含量低的水相为水相I,表面活性剂含量高的水相为水相II;

[0009] 将前驱体、液态造孔剂和催化剂混合,配制成油相;

[0010] (2)、将步骤(1)所得水相I逐滴滴加到所述步骤(1)所得油相中,获得油包水型乳状液;

[0011] (3)、将步骤(2)所得油包水型乳状液逐滴滴加到所述步骤(1)所得水相II中,获得水包油包水型乳液;

[0012] (4)、将步骤(3)所得水包油包水型乳液,置于恒温恒湿箱中加热固化,获得球形凝胶;

[0013] (5)、将步骤(4)所得球形凝胶在保护气氛下进行热处理,制得具有复合孔结构的多孔SiOC微球。

[0014] 进一步地,在上述制备方法中,步骤(1)所述表面活性剂为阳离子表面活性剂或阴离子表面活性剂,水相I中表面活性剂的质量占水相I中水质量的0.1~10%,水相II中表面活性剂的质量占水相II中水质量的10~100%。水相I中水的质量为油相质量的0.5~10倍,水相II中水的质量为油相质量的2~100倍。

[0015] 所述的前驱体包括但不限于聚甲基苯基硅氧烷,含氢聚硅氧烷,四甲基-四乙烯基环四硅氧烷的一种或多种。液态造孔剂包括但不限于聚二甲基硅氧烷、环甲基硅氧烷、氨基硅氧烷、聚醚聚硅氧烷共聚物中的一种或多种,且其加入质量占前驱体质量的0~950%。催化剂为贵金属基化合物或贵金属基络合物,其加入质量占前驱体质量的0.1%~10%。

[0016] 进一步地,步骤(4)加热固化时恒温恒湿箱的温度为50~150℃,相对湿度为10~99%,固化时间为0.1~100h。

[0017] 进一步地,步骤(5)所述保护气氛为氮气或氩气,所述的热处理是在温度为800~1300℃下保温0~10h。

[0018] 本发明的目的还在于提供一种按照上述方法所制备出的具有多尺度孔结构的SiOC微球,该SiOC微球的尺寸为200nm~1mm, SiOC微球内部含有一个或多个孔径在1~200 μ m的球形大孔和大量孔径在0.1~300nm的小孔。该多尺度孔结构的SiOC微球可应用于锂离子电池、催化剂载体、药物载体等领域。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0020] (1)、本发明结合了水包油包水乳状液法和液态造孔剂法,所制备出的具有多尺度孔结构的SiOC微球的尺寸为200nm~1mm, SiOC陶瓷微球内部含有一个或多个孔径在1~200 μ m的球形大孔和大量孔径在0.1~300nm的小孔。该多尺度孔结构的SiOC微球可应用于锂离子电池、催化剂载体、药物载体等领域。

[0021] (2)、本发明制备方法简单,易操作,成本低,无毒,所制备SiOC陶瓷微球在锂离子电池、催化剂载体、药物载体等领域具有广泛的应用前景。

附图说明

[0022] 图1为实施例2制备的SiOC微球的SEM照片;

[0023] 图2为实施例2制备的SiOC微球的TEM照片。

具体实施方式

[0024] 为了更好地理解本发明的内容,下面将结合具体实施例和附图来进一步阐述本发明。以下实施例以本发明的技术为基础实施,给出了详细的实施方式和操作步骤,但本发明的保护范围不限于下述实施例。

[0025] 本发明提供了一种多尺度孔结构的SiOC微球的制备方法,具体包括以下步骤:

[0026] (1)、将水和表面活性剂混合,配制两份表面活性剂含量不同的水相,表面活性剂含量低的水相为水相I,表面活性剂含量高的水相为水相II;将前驱体、液态造孔剂和催化剂混合,配制成油相;

[0027] 所述的表面活性剂为阳离子表面活性剂或阴离子表面活性剂。水相I中表面活性

剂的质量占水相I中水质量的0.1~10%，水相II中表面活性剂的质量占水相II中水质量的10~100%。水相I中水的质量为油相质量的0.5~10倍，水相II中水的质量为油相质量的2~100倍。

[0028] 油相中所用的前驱体包括但不限于聚甲基苯基硅氧烷，含氢聚硅氧烷，四甲基-四乙氧基环四硅氧烷中的一种或多种。所用的液态造孔剂包括但不限于聚二甲基硅氧烷、环甲基硅氧烷、氨基硅氧烷、聚醚聚硅氧烷共聚物中的一种或多种，其加入质量占前驱体质量的0~950%。所用的催化剂为贵金属基化合物或贵金属基络合物，其加入质量占前驱体质量的0.1%~10%。

[0029] (2)、将水相I逐滴滴加到油相中，获得油包水型乳状液；

[0030] (3)、将步骤(2)所得油包水型乳状液逐滴滴加到水相II中，获得水包油包水型乳液；

[0031] (4)、将步骤(3)所得水包油包水型乳液置于恒温恒湿箱中加热固化，获得球形凝胶；加热固化时恒温恒湿箱的温度为50~150℃，相对湿度为10~99%，固化时间为0.1~100h。

[0032] (5)、将步骤(4)所得球形凝胶在保护气氛下进行热处理，制得具有复合孔结构的多孔SiO₂微球。保护气氛可以是氮气或氩气，热处理是在温度为800~1300℃下保温0~10h。

[0033] 最终所制备的具有多尺度孔结构的SiO₂微球的尺寸为200nm~1mm，SiO₂微球内部含有一个或多个孔径在1~200μm的球形大孔和大量孔径在0.1~300nm的小孔，所制备的具有多尺度孔结构的SiO₂微球在锂离子电池、催化剂载体、药物载体等领域具有广泛的应用前景。

[0034] 实施例1：

[0035] 1) 准备三个烧杯，编号1,2,3。在烧杯1中加入去离子水和占去离子水质量1%的十二烷基苯磺酸钠，机械搅拌15min获得水相I；

[0036] 在烧杯2中加入去离子水和占去离子水质量30%的十二烷基苯磺酸钠，机械搅拌15min获得水相II；

[0037] 在烧杯3中加入质量比为1:9的含氢聚硅氧烷和聚二甲基硅氧烷，机械搅拌混合10min后加入占含氢聚硅氧烷质量的2%的铂二乙氧基四甲基-二硅氧烷络合物，搅拌5min后配成油相。其中，水相I，水相II和油相的质量比为1:3:1；

[0038] 2) 将水相I逐滴滴加到油相中，搅拌10min后获得油包水型乳状液；

[0039] 3) 将步骤2)所得油包水型乳状液逐滴滴加到水相II中，搅拌10min后获得水包油包水型乳状液；

[0040] 4) 将步骤3)所得水包油包水型乳状液置于恒温恒湿箱中在温度为80℃，相对湿度为70%的环境中保持12h获得球形凝胶；

[0041] 5) 将步骤4)所得球形凝胶置于流动的氩气气氛进行热处理，热处理温度为1000℃，保温3h，得到具有多尺度孔结构的SiO₂微球。

[0042] 实施例2：

[0043] 1) 准备三个烧杯，编号1,2,3。在烧杯1中加入去离子水和占去离子水质量1%的吐温80，机械搅拌15min获得水相I；

[0044] 在烧杯2中加入去离子水和占去离子水质量80%的吐温80,机械搅拌15min获得水相II;

[0045] 在烧杯3中加入质量比为1:1:8的含氢聚硅氧烷、四甲基-四乙烯基-环四硅氧烷和环甲基硅氧烷,机械搅拌混合10min后加入占含氢聚硅氧烷和四甲基-四乙烯基-环四硅氧烷质量总和3%的铂二乙烯基四甲基-二硅氧烷络合物,搅拌5min后配成油相。其中,水相I,水相II和油相的质量比为2:10:1;

[0046] 2) 将水相I逐滴滴加到油相中,搅拌10min后获得油包水型乳状液;

[0047] 3) 将步骤2)所得油包水型乳状液逐滴滴加到水相II中,搅拌10min后获得水包油包水型乳状液;

[0048] 4) 将步骤3)所得水包油包水型乳状液置于恒温恒湿箱中在温度为80℃,相对湿度为99%的环境中保持12h获得球形凝胶;

[0049] 5) 将步骤4)所得球形凝胶置于流动的氮气气氛进行热处理,热处理温度为1200℃,保温1h,得到具有复合孔结构的多孔SiOC微球。

[0050] 图1是本实施例所制备的多孔SiOC微球的SEM照片。图中包含有多个多孔SiOC微球,多孔SiOC微球的直径大约分布在5~100μm,每个SiOC微球内部含有一个或多个孔径为1~80μm的大孔。

[0051] 图2是本实施例所制备的多孔SiOC微球TEM照片,显示球壁的内部含有大量的孔径在1~100nm的小孔。

[0052] 实施例3:

[0053] 1) 准备三个烧杯,编号1,2,3。在烧杯1中加入去离子水和占去离子水质量3%的吐温20,机械搅拌15min获得水相I;

[0054] 在烧杯2中加入去离子水和占去离子水质量50%的吐温20,机械搅拌15min获得水相II;

[0055] 在烧杯3中加入质量比为1:4的聚甲基苯基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷,机械搅拌混合10min后加入占聚甲基苯基硅氧烷质量的1%的二月硅酸二丁基锡,搅拌5min后配成油相。其中,水相I,水相II和油相的质量比为2:10:1;

[0056] 2) 将水相I逐滴滴加到油相中,搅拌10min后获得油包水型乳状液;

[0057] 3) 将步骤2)所得油包水型乳状液逐滴滴加到水相II中,搅拌10min后获得水包油包水型乳状液;

[0058] 4) 将步骤3)所得水包油包水型乳状液置于恒温恒湿箱中在温度为100℃,相对湿度为90%的环境中保持2h获得球形凝胶;

[0059] 5) 将步骤4)所得球形凝胶置于流动的氩气气氛进行热处理,热处理温度为1100℃,保温2h,得到具有复合孔结构的多孔SiOC微球。

[0060] 实施例4:

[0061] 1) 准备三个烧杯,编号1,2,3。在烧杯1中加入去离子水和占去离子水质量2%的吐温40,机械搅拌15min获得水相I;

[0062] 在烧杯2中加入去离子水和占去离子水质量40%的吐温40,机械搅拌15min获得水相II;

[0063] 在烧杯3中加入质量比为1:2的四甲基-四乙烯基-环四硅氧烷和聚二甲基硅氧烷,

机械搅拌混合10min后加入占四甲基-四乙基-环四硅氧烷质量的0.5%的铂二乙基四甲基-二硅氧烷络合物,搅拌5min后配成油相。其中,水相I,水相II和油相的质量比为3:10:2;

[0064] 2) 将水相I逐滴滴加到油相中,搅拌10min后获得油包水型乳状液;

[0065] 3) 将步骤2) 所得油包水型乳状液逐滴滴加到水相II中,搅拌10min后获得水包油包水型乳状液;

[0066] 4) 将步骤3) 所得水包油包水型乳状液置于恒温恒湿箱中在温度为60℃,相对湿度为80%的环境中保持24h获得球形凝胶;

[0067] 5) 将步骤4) 所得球形凝胶置于流动的氮气气氛进行热处理,热处理温度为1100℃,保温5h,得到具有复合孔结构的多孔SiO₂微球。

[0068] 以上所述仅是本发明的实施例,并非对本发明作任何形式上的限制,本发明还可以根据以上结构和功能具有其它形式的实施例,不再一一列举。因此,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

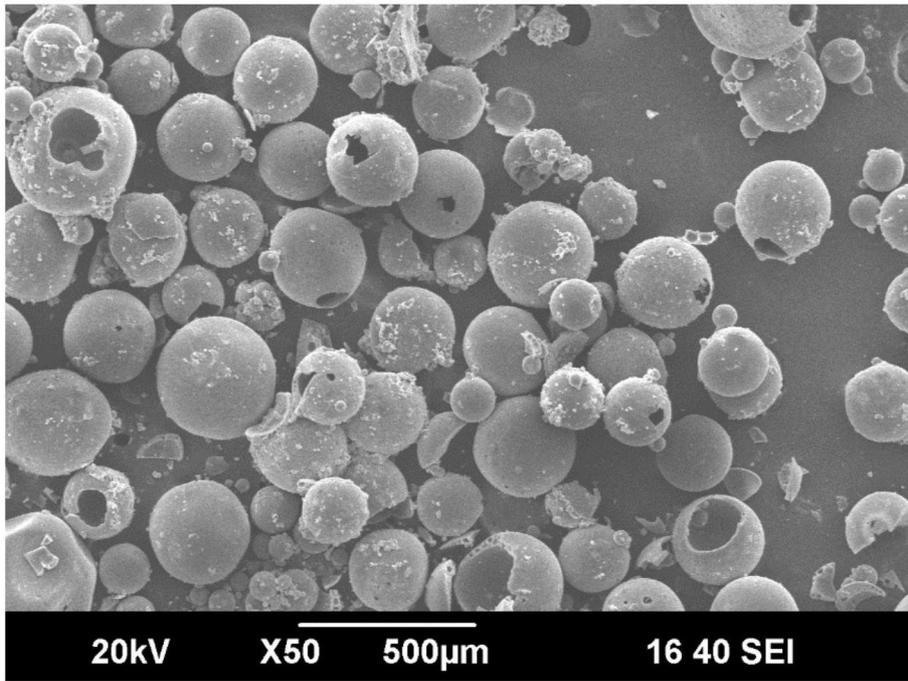


图1

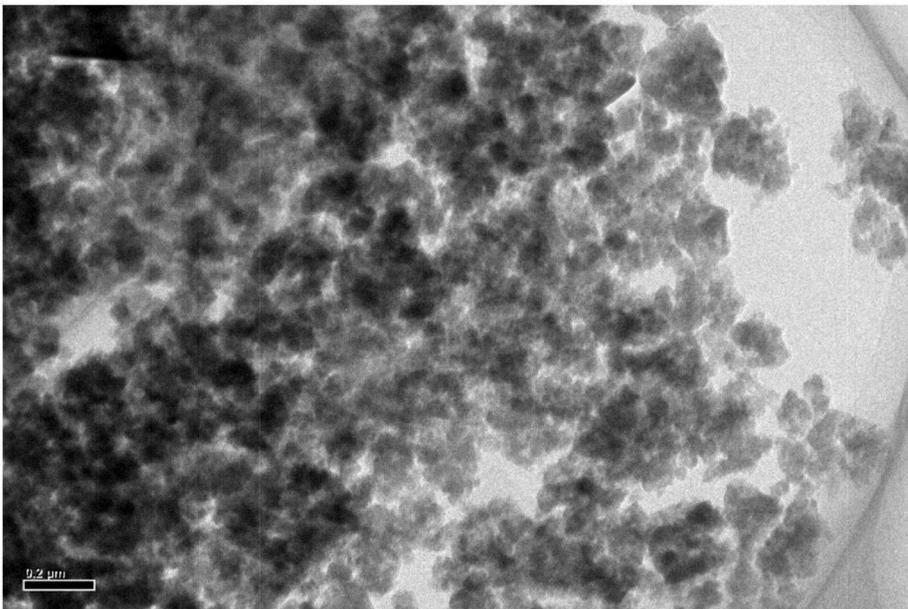


图2