

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01G 1/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510112036. X

[43] 公开日 2007 年 7 月 4 日

[11] 公开号 CN 1990385 A

[22] 申请日 2005.12.27

[21] 申请号 200510112036. X

[71] 申请人 上海沪正纳米科技有限公司

地址 201204 上海市浦东新区莲溪路 1151 号

共同申请人 李佳怡

[72] 发明人 李学成 丁基哲 李佳怡 宋明春

[74] 专利代理机构 上海浦一知识产权代理有限公司
代理人 丁纪铁

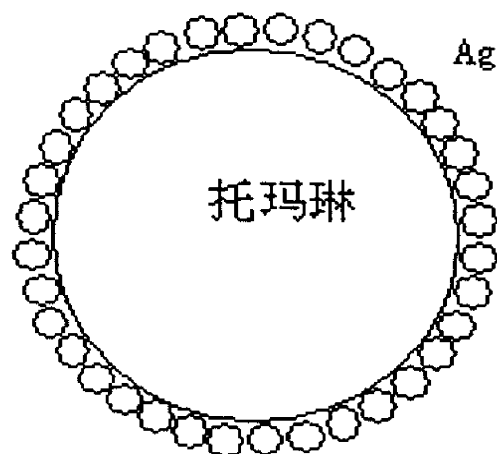
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

托玛琳纳米金属氧化物及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种托玛琳纳米金属氧化物，特别是能提高负离子释放效率的托玛琳纳米金属氧化物。该托玛琳纳米金属氧化物由粒径为 5 - 30nm 的托玛琳金属氧化物和粒径为 0.2 - 1 μ m 的纳米银粒子组成，纳米银粒子包附在托玛琳金属氧化物表面。本发明用纳米银颗粒包附的托玛琳纳米金属氧化物比纳米级粒径的托玛琳氧化物粉体状态，大幅度提高了负离子及远红外线的释放量，能够改善对人体的治疗效果。另外，本发明还涉及上述托玛琳纳米金属氧化物的制备方法。



1、一种托玛琳纳米金属氧化物，其特征是，由粒径为 5-30nm 的托玛琳金属氧化物和粒径为 0.2-1nm 的纳米银粒子组成，纳米银粒子包附在托玛琳金属氧化物表面。

2、权利要求 1 所述的托玛琳纳米金属氧化物的制备方法，其特征是，包括如下工艺步骤：

(a) 托玛琳金属氧化物用王水、硫酸、氟酸或硝酸溶解，获得托玛琳金属离子；在托玛琳金属离子中添加纤维素溶剂和水的混合溶剂以及分子量为 10000-15000 的聚乙二醇；

(b) 在步骤 (a) 生成物中添加三乙胺，将托玛琳金属离子还原成托玛琳金属氧化物；

(c) 在银离子中添加纤维素溶剂和水的混合溶剂以及分子量为 10000-15000 的聚乙二醇；

(d) 混合步骤 (b) 的生成物和步骤 (c) 的生成物并搅拌；

(e) 在步骤 (d) 的生成物中添加三乙胺，把银离子还原成纳米银粒子，使托玛琳金属氧化物表面包附纳米银粒子；

(f) 将步骤 (e) 的生成物净化，得到最终产物。

3、根据权利要求 2 所述的托玛琳纳米金属氧化物的制备方法，其特征是，步骤 (f) 的净化过程包括，将步骤 (e) 的生成物在 50-60℃ 下作离心分离过滤的第一过程；把第一过程的产物用 60-70℃ 的蒸馏水洗净的第二过程；把第二过程中的产物在 80-100℃ 下干燥的第三过程；把第三过程的产物在 600-700℃ 下烧结的第四过程。

4、根据权利要求 2 所述的托玛琳纳米金属氧化物的制备方法，其特征是，

步骤（a）中聚乙二醇和托玛琳金属离子的重量比为 0.1：1-4：1。

5、根据权利要求 2 所述的托玛琳纳米金属氧化物的制备方法，其特征是，在步骤（a）和步骤（b）中，反应温度为 40-70℃，PH 值为 4-7。

6、根据权利要求 5 所述的托玛琳纳米金属氧化物的制备方法，其特征是，反应温度为 50-60℃，PH 值为 5-6。

7、根据权利要求 2 所述的托玛琳纳米金属氧化物的制备方法，其特征是，步骤（c）中聚乙二醇对银离子的摩尔当量比为 0.01：1-1：1。

8、根据权利要求 2 所述的托玛琳纳米金属氧化物的制备方法，其特征是，在步骤（d）中，托玛琳纳米粒子和银离子的重量比是 1：0.0001-1：0.001，搅拌时的温度维持在 50-60℃，PH 值为 3-5。

9、根据权利要求 2 所述的托玛琳纳米金属氧化物的制备方法，其特征是，在步骤（e）中，还原反应温度为 40-80℃，PH 值为 7-10。

10、根据权利要求 9 所述的托玛琳纳米金属氧化物的制备方法，其特征是，还原反应温度为 60-70℃，PH 值为 8-9。

托玛琳纳米金属氧化物及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种托玛琳纳米金属氧化物，特别是能提高负离子释放效率的托玛琳纳米金属氧化物。本发明还涉及上述托玛琳纳米金属氧化物的制备方法。

背景技术

托玛琳（tourmaline）是具有六方晶体构造的多元素的天然矿物，其含有大量对人体有益的元素，包括：对人体起安神作用的钙（Ca），有利于细胞的活性和心脏强化的镁（Mg），促进皮肤粘膜及成长的硼（B），起美容作用的硅（Si），对血液、心脏强化增进健康效果的铁（Fe）等。

随着高新技术的开发与发展，托玛琳的保健作用越来越广泛应用于人类健康方面。中国专利 CN1308149 A 于 2001 年 08 月 15 日公开的一种合成纤维，包括按常规的熔融纺丝法纺成的聚酯纤维 1，在聚酯纤维 1 中含有被粉碎成最大粒径小于 2 微米的托玛琳、沸石和钛铝陶瓷氧化物，托玛琳、沸石和钛铝陶瓷氧化物的含量为 5-8%。中国专利 CN 1 2 6 6 1 1 9 A 于 2000 年 09 月 13 日公开的一种人造丝纤维，它含有颗粒直径不超过 0.3 微米的电气石颗粒。中国专利 CN1293278 A 于 2001 年 05 月 02 日公开的一种负氧离子远红外保健织物，其特征在于在织物的至少一面上或织物的纤维、纱线间包含细度为 30~100 纳米的复合无机微粒混合物，复合无机微粒混合物对织物重量比在 0.5~5.0% 之间，所说的复合无机微粒混合物中电气石和远红外粉的重量比为 50:1~1:50。

上述文献公开的托玛琳的应用，只是把托玛琳精细加工成纳米、微米级的粉体状态直接使用，对人体有利的功能特性极少，技术上需要改进是必要的。

发明内容

针对现有技术存在的不足，本发明所要解决的技术问题是提出一种具有改善、提高托玛琳功能特性，能提高负离子释放效率的托玛琳纳米金属氧化物。为此，本发明还要提出上述托玛琳纳米金属氧化物的制备方法。

为了解决上述技术问题，本发明在纳米大小的托玛琳表面，采用具有负离子等高释放效果的纳米银粒子，包附处理托玛琳表面，制备其能够提高负离子释放效果的托玛琳纳米金属氧化物。

本发明提出的托玛琳纳米金属氧化物，由粒径为 5-30nm 的托玛琳金属氧化物和粒径为 0.2-1nm 的纳米银粒子组成，纳米银粒子包附在托玛琳金属氧化物表面。

本发明上述托玛琳纳米金属氧化物的制备方法，包括如下工艺步骤：

(a) 托玛琳金属氧化物用王水、硫酸、氟酸或硝酸溶解，获得托玛琳金属离子；在托玛琳金属离子中添加纤维素溶剂和水的混合溶剂以及分子量为 10000-15000 的聚乙二醇；

(b) 在步骤 (a) 生成物中添加三乙胺，将托玛琳金属离子还原成托玛琳金属氧化物；

(c) 在银离子中添加纤维素溶剂和水的混合溶剂以及分子量为 10000-15000 的聚乙二醇；

(d) 混合步骤 (b) 的生成物和步骤 (c) 的生成物并搅拌；

(e) 在步骤 (d) 的生成物中添加三乙胺 (TEA)，把银离子还原成纳米银粒子，使托玛琳金属氧化物表面包附纳米银粒子；

(f) 步骤 (e) 的生成物经离心分离过滤、洗净、干燥和烧结过程，得到最终产物。

下面对本发明托玛琳纳米金属氧化物的制备方法的各工艺步骤作详细说明。

在步骤 (a) 中, 首先, 把托玛琳金属氧化物用王水、硫酸、氟酸或硝酸, 最好用王水或氟酸溶解, 获得托玛琳金属离子; 其次, 在上述托玛琳金属离子中添加纤维素溶剂 (cellusolve) 和水的混合溶剂以及分子量为 10000-15000 的聚乙二醇 (poly ethyleneglycol, 以下简称 PEG)。添加剂 PEG 把托玛琳金属离子包围着, 防止了因托玛琳金属离子急速还原状态的瞬间, 粒子的团聚现象。

另外, 在本发明中调整 PEG 的含量及分子量, 可控制金属纳米粒子的大小、分布和凝聚现象。上述 PEG 的量对金属离子的重量比为 0.1: 1-4: 1 较好。

在步骤 (b) 中, 添加三乙胺 (triethylamine, 以下简称 TEA) 将托玛琳金属离子还原成托玛琳金属氧化物。

在步骤 (a) 中及步骤 (b) 中添加溶剂、添加剂、还原剂时的 PH 通常调整到 PH=4-7, PH=5-6 为最适宜; PH 小于 5 时, 还原较慢, PH 大于 5 时还原速度快。这时的维持温度为 40-70°C, 最适宜的温度是 50-60°C。

控制还原剂、温度及 PH 后, 上述托玛琳金属离子的还原速度就确定了, 根据所控制的还原速度, 被还原的托玛琳纳米金属氧化物粒径为 5-30nm。

在步骤 (c) 中, 在银离子中添加溶剂和添加剂。银离子可通过在硝酸中溶解银获得的。溶剂使用纤维素溶剂 (cellusolve) 和水的混合溶剂, 添加剂使用上述 PEG, PEG 的使用量是对银离子摩尔当量比为 0.01: 1-1: 1 的当量为最好。

在步骤 (d) 中, 混合步骤 (c) 和步骤 (b) 的生成物并搅拌, 直到托玛琳纳米粒子的表面能够容易分散吸附银离子的程度。

上述托玛琳纳米粒子和银离子的重量比是 1: 0.0001-1: 0.001, 搅拌时的

温度维持在 50-60℃，PH 值控制在 3-5，最好为 4-4.5。

在步骤（e）中，在步骤（d）的生成物中添加三乙胺（TEA），把银离子还原成纳米银粒子，使托玛琳金属氧化物表面包附纳米银粒子，还原温度为 40-80℃，优选为 60-70℃，PH 值维持在 7-10，优选为 PH=8-9。

上述温度和 PH 值等条件决定了银离子被还原的速度，因为还原速度和纳米银粒径大小有密切的关系，在本发明中为了获得纳米银粒径在 0.2-1nm 的纳米银粒子，要使用温度条件和 PH 条件符合的工艺。

把银离子还原形成纳米银粒子时，该纳米银粒子包附在上述托玛琳纳米金属氧化物的表面，被纳米银粒子包附的托玛琳纳米金属氧化物比包附前粉体状托玛琳有更大的表面积，能够大大地增加了负离子、远红外线等的释放量。另外，纳米银粒子包附托玛琳表面，在提高负离子释放效果的同时，具有抗菌除味效果。

在步骤（f）中，把步骤（e）生成的被纳米银粒子包附的托玛琳纳米金属氧化物净化。净化过程包括离心分离过滤、洗净、干燥和烧结过程，目的是完全祛除被纳米银粒子包附表面的托玛琳纳米金属氧化物中所含的重金属等，净化过程具体包括，将步骤（e）的生成物在 50-60℃下作离心分离过滤的第一过程；把第一过程的产物用 60-70℃的蒸馏水洗净的第二过程；把第二过程中的产物在 60-120℃，最好是 80-100℃下干燥的第三过程；把第三过程的产物在 600-700℃下烧结的第四过程，烧结的目的是去除第二过程中残留的 OH⁻，把 OH⁻氧化生成 O₂。

通过以上过程，制造出来的被纳米银包附表面的托玛琳纳米金属氧化物大大的增加了远红外线和负离子的释放量，能够提高对人体的治疗效果，根据纳米银粒子的作用还具有抗菌作用。

附图说明

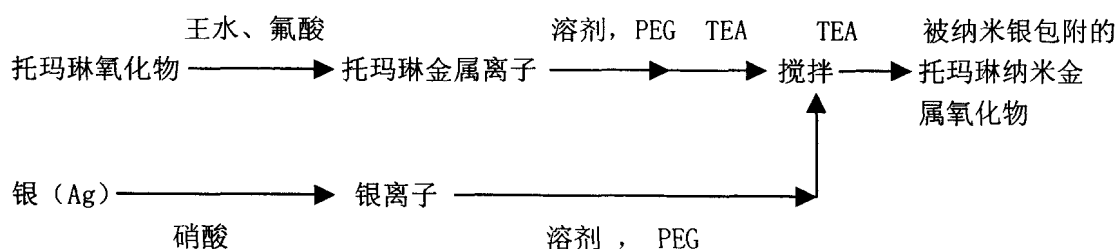
图 1 是根据本发明实施例 1 制备的用纳米银粒子包附的托玛琳金属氧化物的断面图。

图 2 是本发明用纳米银粒子包附的托玛琳纳米金属氧化物负离子的发生过程说明图。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细描述。

实施例 1



(反应式 1)

根据上述反应式 1, 把 10g 托玛琳氧化物溶解到 30g 王水和 10g 氟酸的混合物中, 再放入 50g 的水, 搅拌获得托玛琳金属离子。

然后添加 30g 乙二醇甲醚 (cellusolve) 和 5gPEG 搅拌, 使 PEG 和托玛琳金属离子完全混合后, 加热到 50-60℃, 添加 100gTEA, PH 调整到 7, 还原托玛琳金属离子, 获得 5-30nm 粒径的托玛琳纳米金属氧化物。

另外, 在装有 0.03g 硝酸的容器中放入 0.01g 银, 再添加 0.1gH₂O, 制备银离子溶液, 在制备的银离子溶液中加入 0.1g 乙二醇甲醚 (cellusolve) 和 0.01gPEG 搅拌。

然后，混合上述托玛琳纳米金属氧化物和银离子溶液，在 50-60℃ 温度下搅拌，使该托玛琳纳米金属氧化物的表面吸附银离子。

然后，为了还原银离子，添加 10gTEA 还原剂，PH 调整到 8-9 范围，温度控制在 50-60℃ 范围，搅拌约 30 分钟，在还原银离子的过程中托玛琳纳米金属氧化物的表面被纳米银粒子包附。

然后进行离心分离过滤，用 70℃ 的蒸馏水洗净后，在 100℃ 的温度下干燥。

然后上述干燥的被纳米银粒子包附的托玛琳纳米金属氧化物烧成 700℃ 温度使 OH 基变换成 O₂ 基，促使出现托玛琳纳米金属氧化物具有的特性。

图 1 是通过上述实施例 1 制备的被纳米银粒子包附的托玛琳纳米金属氧化物的断面图。参照图 1，粒径为 5-30nm 的托玛琳纳米金属氧化物和该托玛琳纳米金属氧化物的表面包附的厚度 0.2-1nm 的纳米银粒子组成。上述托玛琳纳米金属氧化物是释放负离子，上述纳米银粒子包附层为催化剂，释放更多的负离子。

图 2 是上述纳米银粒子成为负离子发生催化剂作用的说明图。参照图 2 纳米银粒子和氧气 (O₂) 反应，通过发热气化成水分，通过水分在托玛琳纳米金属氧化物中发生负离子 (H₃O₂⁻)。

象这样的纳米银粒子是其性质不变，而且在托玛琳纳米金属氧化物中起着促使托玛琳纳米金属氧化物释放负离子的催化剂作用。

综上，在本实施例中制备的被纳米银粒子包附的托玛琳纳米金属氧化物根据使用情况而言，比包附前粉体状纳米级粒径的托玛琳金属氧化物大大增加了负离子及远红外线的释放量，能够提高对人体的治疗效果。另外，本实施例中托玛琳纳米金属氧化物是用纳米银粒子包附的，这种纳米银粒子起着发生负离子的催化剂作用，因此具有能够增加负离子释放量效果。

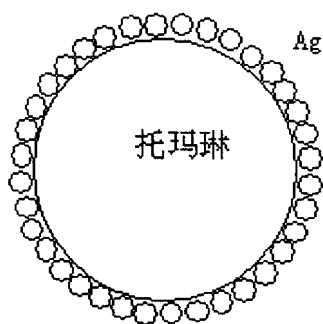


图 1

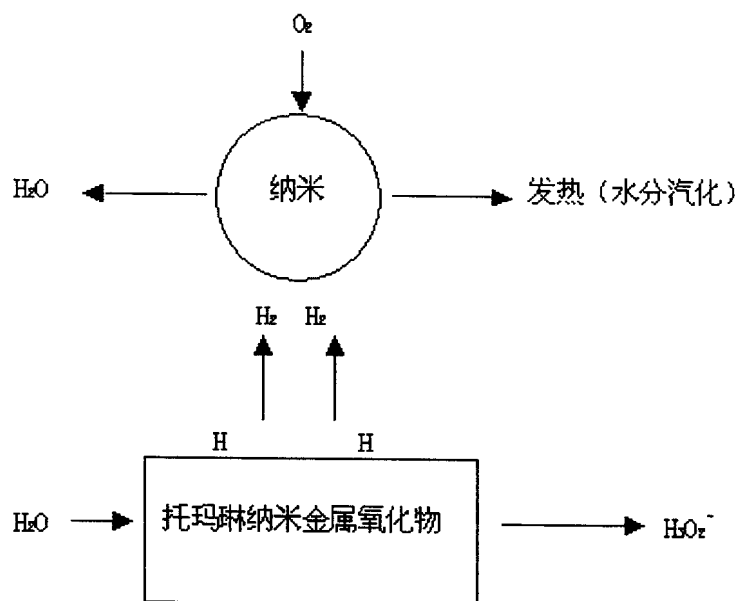


图 2