

项目名称：高性能凹凸棒石/二氧化钛复合材料的制备、功能化与应用技术

推荐单位：常州大学

项目简介：

凹凸棒石又名坡缕石或坡缕缟石，是一种以凹凸棒石为主要成分的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物，由于凹凸棒石独特的棒晶形貌和孔道结构，目前已在许多方面得到了应用。凹凸棒石黏土矿在江苏盱眙探明储量占世界总量的 48%，国内总量的 74%，目前已有 30 多家企业，形成了特色产业，但产品的附加值相对较低，产品售价低于 1500 元/吨。二氧化钛有锐钛矿、金红石和板钛矿等三种晶型，前两者为四方晶系，后者为斜方晶系，其中锐钛矿和金红石是最有用和研究的最多的两种晶型。通常，液相法首先制备出无定形结构的氧化钛前驱体，然后在 300~500℃ 下热处理使其转化成锐钛矿结构，最后须经 700℃ 以上的高温煅烧，相变后才能得到金红石结构的纳米 TiO_2 。纳米二氧化钛由于粒径小、比表面面积大和表面能高，极易团聚成较大粒子而影响其优异纳米性能。

本项目以凹凸棒石黏土资源高质量利用为目标，将不同晶型和不同形貌二氧化钛纳米粒子均匀且牢固负载在凹凸棒石单晶表面，形成凹凸棒石/二氧化钛纳米复合材料。在此关键技术的基础上，对复合材料进一步进行功能化调控修饰，最终形成了凹凸棒石基钛系光催化剂、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ /凹凸棒石吸附脱硫剂、 ZnO/TiO_2 /凹凸棒石全波段紫外线屏蔽材料和聚苯胺/ TiO_2 /凹凸棒石导电材料等系列产品，并成功实现了产业化。其主要技术内容包括：

1、利用凹凸棒石表面的负电性来诱导钛盐水解，在凹凸棒石核体表面原位生长高活性锐钛矿型纳米 TiO_2 。纳米 TiO_2 在太阳光照驱动下能有效促进醇还原 Cu^{2+} ，使得纳米 Cu_2O 能高分散地沉积在纳米 TiO_2 /凹凸棒石复合载体表面。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ /凹凸棒石复合材料兼具凹凸棒石的物理吸附和 Cu_2O 的化学吸附双重功能，对油品中的噻吩类硫化物起到协同吸附的作用。

2、采用低温晶化法，利用凹凸棒石棒晶表面的硅羟基和残键诱导带正电荷钛离子的水解，实现了凹凸棒石与水解产物金红石型纳米 TiO_2 的自组装。揭示了金红石型纳米 TiO_2 的形成机制，制得了一种具有优异的分散性和补强性能的金红石型纳米 TiO_2 /凹凸棒石紫外线阻隔材料。在此研究基础上，通过复合纳米 ZnO 粒子拓宽了复合材料的紫外线屏蔽范围，获得了一种具有全波段紫外（UVA 和 UVB）屏蔽性能的 ZnO/TiO_2 /凹凸棒石紫外线阻隔材料，产品已成功用于涂料和化妆品等行业。

3、利用凹凸棒石棒晶表面的纳米 TiO_2 核体作为螯合剂，将硫酸螯合于纳米 TiO_2 表面形成固体酸掺杂剂。以纳米 TiO_2 /凹凸棒石为核，通过原位氧化聚合法，在核体表面构筑聚苯胺导电层，赋予凹凸棒石导电功能。解决了传统工艺因产品洗涤时造成大量掺杂酸的脱附和酸性废水等问题，材料已成功应用于导电和抗静电涂料中，具有用量少、导电性好、抗氧

化性强等优点。

4、本项目充分利用凹凸棒石吸附性、胶体性和抗盐性等独特的性能，以凹凸棒石单晶为载体，在其表面同时负载高活性混晶型纳米 TiO_2 和磁性 Fe_3O_4 ，然后在 TiO_2 表面原位组装聚苯胺，开发一种可回收、低成本、高催化活性的凹凸棒石基光催化材料，成功用于含盐有机废水处理。

项目形成了具有自主知识产权的关键核心技术，获授权发明专利 1 件。发表论文 1 篇。项目成果在 8 家企业实施推广应用，成果自实施推广以来，经济和社会效益显著，产品受到国内外知名客户的高度认可。累计实现新增利润 3.2 亿元，新增税收 1.5 亿元，节支 3400 万元。

主要完成单位：

序号	单位名称	创新推广贡献
1	常州大学	开发了凹凸棒石/二氧化钛基紫外屏蔽材料，将其应用于涂料中，有效提高了涂层的耐老化和耐候性能，耐人工老化性能试验大于 1200 小时涂层无变化。在化妆品中的应用效果表明，凹凸棒石基全波段紫外屏蔽材料具有优异的防晒效果，相较于市售防紫外屏蔽材料，防晒因子（SPF）提高 85%，晒黑指数（PA）提高 2 倍。
2	常州大学盱眙凹土研发中心	开发了凹凸棒石/二氧化钛/ Cu_2O 复合脱硫吸附剂，该吸附剂对车用燃油和润滑油中的噻吩类硫化物具有优异的吸附效果。相较于其他吸附材料，凹凸棒石吸附剂用量减少 25%~30%，硫化物去除率提高 80% 以上，油品性能明显提高。
3	常州纳欧新材料科技有限公司	与常州大学共同研发了凹凸棒石/二氧化钛/聚苯胺导电复合材料，首次采用凹凸棒石单晶表面的纳米 TiO_2 螯合无机酸作为固体酸掺杂剂，在表面原位组装聚苯胺导电膜层，构筑一种兼具优异导电性、环境稳定性和纳米补强特性的一维纳米导电材料，并开发出在导电、抗静电涂料中的应用技术。与市售其他导电材料相比，在达到相同的表面电阻率的条件下，用量减少 15%~25%，涂层力学性能得到明显改善。
4	常州市武进晨光金属涂料有限公司	项目产品在涂料中进行工程化应用。
5	江苏高科石化股份有限公司	将凹凸棒石/二氧化钛/ Cu_2O 复合脱硫吸附剂制备工艺和工程问题进一步优化，实现了凹凸棒石/二氧化钛/ Cu_2O 复合脱硫吸附剂的产业化生产。

主要知识产权证明目录

知识产权类别	知识产权具体名称	国家（地区）	授权号	授权日期	证书编号	权利人	发明人	发明专利有效状态
授权发明专利	一种凹凸棒石紫外线阻隔材料的制备方法	中国	ZL20151019 5798.4	2017-11-07	2688357	常州大学	姚超, 罗士平, 左士祥, 李霞章, 刘文杰, 马建峰, 吴凤芹, 毛辉麾, 李为民	有权
授权发明专利	一种含二氧化钛/凹凸棒石纳米复合材料的多功能隔热涂料及其制备方法	中国	ZL20151013 4598.8	2016-11-16	2293447	常州大学	姚超, 孙立伟, 左士祥, 刘文杰, 罗士平, 李霞章, 魏科年, 孔泳, 马建峰	有权
授权发明专利	一种环氧丙烯酸酯紫外光固化涂料的制备方法	中国	ZL20151000 5621.3	2016-10-19	2278737	常州大学	刘文杰, 左士祥, 姚超, 吴凤芹, 徐娇, 罗士平, 李霞章, 魏科年	有权
授权发明专利	一种粘土基汽油脱硫吸附剂的制备方法	中国	ZL20131030 0357.7	2015-07-08	1715489	常州大学盱眙 凹土研发中心	姚超, 王桐, 左士祥, 马 建峰, 刘文杰, 魏科年, 李霞章, 李为民	有权
授权发明专利	一种粘土/二氧化钛/聚苯胺导电复合材料的制备方法	中国	ZL20141013 0711.0	2016-03-02	1967370	常州纳欧新材 料有限公司, 常州大学	姚超, 叶凯, 吴凤芹, 徐 斌海, 左士祥, 刘文杰, 丁运生, 马晓敏	有权
授权发明专利	一种用于紫外线防护的凹凸棒石及其制备方法	中国	ZL20161061 7805.X	2018-04-10	2878009	常州大学盱眙 凹土研发中心	姚超, 左士祥, 刘文杰, 魏科年, 崔家岗, 李霞章, 罗士平	有权
申请发明专利	一种无机陶瓷膜错流分级提纯凹凸棒土的方法	中国	20171101395 4.6			常州大学盱眙 凹土研发中心	钟璟, 韶晖, 陈乐, 刘少 敏, 姚超, 李霞章	公开

主要完成人：

姓名	排名	技术职称	工作单位	对本项目技术创造性贡献
姚超	1	教授	常州大学	协调团队的整体研究工作，负责项目总体思路设计与统筹安排。对本项目技术创新中的纳米 TiO ₂ /凹凸棒石复合材料的合成作出了创造性贡献，提出了纳米 TiO ₂ 在凹凸棒石棒晶表面的不同晶型的调控方法，为下一步的导向应用研究奠定了物质基础。解决了纳米材料表面有机功能化修饰问题。对接产品的产业化过程。6 件专利第一发明人，项目工作占本人全年工作量的 60%。
钟璟	2	教授	常州大学	负责凹凸棒石粘土的提纯工作，创造性地采用了一种无机陶瓷膜错流分级提纯凹凸棒土的方法，提高了凹凸棒石的品质，使得凹凸棒石的矿源质量得到有效控制，解决了凹凸棒石工业化提纯过程中的工艺和工程问题。1 件专利第一发明人，项目工作占本人全年工作量的 40%。
左士祥	3	讲师	常州大学	提出了以凹凸棒石棒晶表面的纳米 TiO ₂ 螯合无机酸作为固体酸掺杂剂的设计思路，解决了本项目技术创新内容中的纳米 TiO ₂ /凹凸棒石基紫外屏蔽材料和凹凸棒石基导电材料在涂料（层）中的应用技术问题。专利共同发明人，项目工作占本人全年工作量的 70%。
李为民	4	教授	常州大学 盱眙凹土 研发中心	作为研究骨干，实施凹凸棒石/二氧化钛/Cu ₂ O 复合脱硫吸附剂制备工艺研究与优化，对接实现了凹凸棒石/二氧化钛/Cu ₂ O 复合脱硫吸附剂的产业化生产。部分专利共同发明人。项目工作占本人全年工作量的 30%。
李霞章	5	副研究员	常州大学	作为研究骨干，开展一种可回收、低成本、高催化活性的凹凸棒石基光催化材料，并成功用于含盐有机废水处理。部分专利共同发明人。项目工作占本人全年工作量的 40%。
刘文杰	6	副教授	常州大学	作为研究骨干，实施凹凸棒石基紫外屏蔽材料在紫外光固化涂料中的应用研究。部分专利共同发明人。1 件专利第一发明人，项目工作占本人全年工作量的 40%。
毛辉麾	7	副教授	常州大学	作为研究骨干，实施凹凸棒石基紫外屏蔽材料的应用研究。部分专利共同发明人。对接产业化生产，项目工作占本人全年工作量的 40%。
吴凤芹	8	高级工程师	常州大学	作为研究骨干，实施凹凸棒石基光催化材料和凹凸棒石基紫外屏蔽材料的应用基础研究。部分专利共同发明人。项目工作占本人全年工作量的 30%。
岳晓峰	9	高级经济师	常州市武进 晨光金属涂 料有限公司	对项目产品在涂料中进行工程化应用。项目工作占本人全年工作量的 50%。
高琦	10	高级工程师	江苏高科石 化股份有限 公司	对项目产品在油品杂质脱除（脱硫）中进行工程化应用。项目工作占本人全年工作量的 50%。