



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111482097 B

(45) 授权公告日 2022.05.03

(21) 申请号 202010300551.5

(22) 申请日 2020.04.16

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111482097 A

(43) 申请公布日 2020.08.04

(73) 专利权人 贵州师范大学  
地址 550001 贵州省贵阳市云岩区宝山北路116号

专利权人 中国科学院地球化学研究所

(72) 发明人 周丽 王力 陈伟 张帅 王春垚  
周文戈

(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所  
52100

代理人 刘艳

(51) Int.Cl.

B01F 23/45 (2022.01)

B01J 14/00 (2006.01)

C01F 11/46 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1721054 A, 2006.01.18

CN 103073042 A, 2013.05.01

CN 109279640 A, 2019.01.29

CN 104525050 A, 2015.04.22

审查员 张晓芳

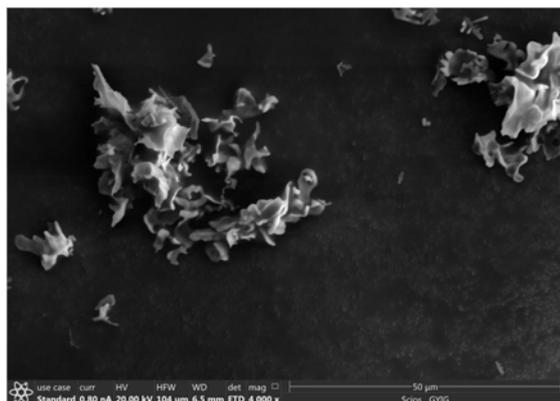
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种水热原位可控合成硫酸钡的装置及其方法

(57) 摘要

本发明公开了一种水热原位可控合成硫酸钡的水热反应釜装置,包括外罐、外罐密封盖、内胆和内胆密封盖,其特征在于:所述的内胆密封盖内凸出部分开设内螺纹,并与内瓶设置的外螺纹相匹配。本发明内外瓶中的溶液在高温下通过螺纹的扩散作用而实现原位可控混合,避免了高温下内外瓶中的溶液直接混合而剧烈反应,可实现薄膜状硫酸钡的可控合成,合成的粉体纯度高、形貌可控性强。



1. 一种水热原位可控合成硫酸钡的方法，其特征在于：所述方法是采用水热反应釜装置进行，所述水热反应釜装置包括外罐、外罐密封盖、内胆和内胆密封盖；内胆密封盖内凸出部分开设内螺纹并与内瓶设置的外螺纹相匹配；将 $\text{Ba}^{2+}$ 盐溶液加入反应釜内胆中，将 $\text{SO}_4^{2-}$ 盐溶液加入内瓶中，并通过螺纹将内瓶与内胆密封盖拧紧但不拧到顶，然后通过内胆密封盖密封内胆，并将内胆放入先放置有底垫的外罐中，然后放置内垫；最后通过外罐密封盖密封反应釜并加热到 $180-220^\circ\text{C}$ ，待温度稳定后将反应釜倒置，使内外瓶中的溶液在高温下通过螺纹扩散而原位混合，并继续反应 $12-18\text{h}$ ，然后将反应釜冷却至室温，对反应后的产物过滤，并先后用去离子水和无水乙醇各洗涤、离心两次；将洗涤、离心后的产物在 $60^\circ\text{C}$ 干燥 $6\text{h}$ 以上，得到最终产物薄膜状硫酸钡；所述 $\text{Ba}^{2+}$ 盐溶液和 $\text{SO}_4^{2-}$ 盐溶液的浓度为 $0.3-0.7\text{mol/L}$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种水热原位可控合成硫酸钡的方法，其特征在于：所述 $\text{Ba}^{2+}$ 盐溶液和 $\text{SO}_4^{2-}$ 盐溶液的加入量为 $1:1-2:1$ 。

## 一种水热原位可控合成硫酸钡的装置及其方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化学合成技术领域,具体涉及一种高温下原位可控合成薄膜状硫酸钡的方法。

### 背景技术

[0002] 硫酸钡(重晶石)是一种重要的化工原料,因其具有优异的耐腐蚀性、高X射线不透过性、高白度、密度大、无毒无害和高反射率等性能,被广泛用于油漆、涂料、油墨、造纸、橡胶、陶瓷、医用和催化等行业。硫酸钡的形貌和粒径大小对其性能有着重要的影响,因此有关硫酸钡的可控合成一直是研究的重点。

[0003] 水热法作为一种传统的液相合成法,通过在密封的高温、高压条件下进行水热反应,制备的粉体具有结晶良好、粒度小和分布均匀等优点。特别是申请号为200910031767.X的中国发明专利公开了一种改良的水热合成方法,通过将初始溶液分别放置于反应釜内衬的两个腔体中,待将反应溶液加热到高温以后,再将两种溶液混合而合成样品。该原位高温混合的方法让合成反应直接从高温开始,避免了普通水热法在常温下混合溶液可能出现中间杂相的问题,合成出来的粉体更纯,结晶度更高。虽然该方法是高温下直接混合溶液,但是合成时反应剧烈,反应过程调控难度大,特别是很难有效调控特定形貌粉体的合成。此外,尽管申请号为201210009164.1和申请号为 201810409753.6的中国发明专利分别公开了刺球状和微球状的硫酸钡的合成方法,但迄今尚未报道薄膜状硫酸钡的可控合成。

### 发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是:提供一种水热原位合成硫酸钡的方法,在高温下通过扩散作用来原位混合反应溶液,以实现薄膜状硫酸钡的可控合成。

[0005] 本发明的技术方案是:一种水热原位可控合成硫酸钡的水热反应釜装置,包括外罐、外罐密封盖、内胆和内胆密封盖,所述的内胆密封盖内凸出部分开设内螺纹,并与内瓶设置的外螺纹相匹配。

[0006] 一种水热原位可控合成硫酸钡的水热反应釜装置的使用方法,将 $Ba^{2+}$ 盐溶液加入反应釜内胆中,将 $SO_4^{2-}$ 盐溶液加入内瓶中,并通过螺纹将内瓶与内胆密封盖拧紧但不拧到顶,密封反应釜并加热到150-230℃,待温度稳定后将反应釜倒置,并继续反应6-24h,然后将反应釜冷却至室温,得到最终产物。

[0007] 优选的,反应温度为180-220℃,反应时间12-18h。

[0008] 所述的, $Ba^{2+}$ 盐溶液和 $SO_4^{2-}$ 盐溶液的浓度为0.3-0.7mol/L。

[0009] 所述的, $Ba^{2+}$ 盐溶液和 $SO_4^{2-}$ 盐溶液的加入量为1:1-2:1。

[0010] 本发明的有益效果:(1)本发明在高温下内外瓶中的溶液通过螺纹的扩散作用而实现原位可控混合,避免了高温下内外瓶中的溶液直接混合而剧烈反应,可实现薄膜状硫酸钡的可控合成,合成的粉体纯度高、形貌可控性强。

[0011] (2)本发明制备过程中没有添加表面活性剂、络合剂、发泡剂和包覆剂等不可循环

使用的有机物,环境友好。

### 附图说明

[0012] 图1为本发明反应釜结构示意图;

[0013] 图2为本发明反应釜中内瓶的结构示意图;

[0014] 图3为本发明合成的薄膜状硫酸钡电镜图;

[0015] 其中,外罐1、外罐密封盖2、内胆3、内瓶4、内胆密封盖5、内垫6和底垫7。

### 具体实施方式

[0016] 一种水热原位可控合成硫酸钡的水热反应釜装置,包括外罐1、外罐密封盖2、内胆3和内胆密封盖5,所述的内胆密封盖5内凸出部分开设内螺纹,并与内瓶4设置的外螺纹相匹配,所述的内瓶4材料为聚四氟乙烯PTFE。

[0017] 具体的,在原有的内胆密封盖5内凸出部分挖出与内瓶外径相近的孔洞(孔洞另一端未通),并在孔洞内设置内螺纹,与内瓶4设置的外螺纹相匹配,实际使用时,内瓶4拧入内胆密封盖5中,但不拧到顶,留有一定距离,便于内瓶4和内胆3中的溶液在高温下倒置后,高温下内瓶4中的溶液通过螺纹的缓慢扩散作用而实现原位可控混合。

[0018] 实施例1

[0019] 一种水热原位可控合成薄膜状硫酸钡的方法,室温下分别配制0.5mol/L的BaCl<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液;将7ml BaCl<sub>2</sub>溶液加入反应釜内胆3中,将7 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶液加入带螺纹的内瓶4中,并通过螺纹将内瓶4与内胆密封盖5拧紧但不拧到顶,然后通过内胆密封盖5密封内胆3,并将内胆3放入外罐(外罐内先放置底垫7)中,然后放置内垫6,最后通过外罐密封盖2密封反应釜并加热到200℃,待温度稳定后将反应釜旋转倒置,使内外瓶中的溶液在高温下通过螺纹扩散而原位混合,并持续反应12h。实验结束后将反应釜冷却至室温,对反应后的产物过滤,并先后用去离子水和无水乙醇各洗涤、离心两次;将洗涤、离心后的产物在60℃干燥6h以上,得到最终纯净产物。

[0020] 实施例2

[0021] 一种水热原位可控合成薄膜状硫酸钡的方法,室温下分别配制0.7mol/L的BaCl<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液;将7mlBa<sup>2+</sup>盐溶液加入反应釜内胆中,将7 mlSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>盐溶液加入带螺纹的内瓶4中,并通过螺纹将内瓶4与内胆密封盖5拧紧但不拧到顶,然后通过内胆密封盖5密封内胆3,并将内胆3放入外罐(外罐内先放置底垫7)中,然后放置内垫6,最后通过外罐密封盖密封反应釜并加热到230℃,待温度稳定后将反应釜旋转倒置,使内外瓶中的溶液在高温下通过螺纹扩散而原位混合,并持续反应10h。实验结束后将反应釜冷却至室温,对反应后的产物过滤,并先后用去离子水和无水乙醇各洗涤、离心两次;将洗涤、离心后的产物在60℃干燥6h以上,得到最终纯净产物。

[0022] 实施例3

[0023] 一种水热原位可控合成薄膜状硫酸钡的方法,室温下分别配制0.3mol/L的BaCl<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液;将7 mlBa<sup>2+</sup>盐溶液加入反应釜内胆中,将3.5 mlSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>盐溶液加入带螺纹的内瓶4中,并通过螺纹将内瓶4与内胆密封盖5拧紧但不拧到顶,然后通过内胆密封盖5密封内胆3,并将内胆3放入外罐(外罐内先放置底垫7)中,然后放置内垫6,最后通过外罐密封盖密

封反应釜并加热到150℃,待温度稳定后将反应釜旋转倒置,使内外瓶中的溶液在高温下通过螺纹扩散而原位混合,并持续反应20h。实验结束后将反应釜冷却至室温,对反应后的产物过滤,并先后用去离子水和无水乙醇各洗涤、离心两次;将洗涤、离心后的产物在60℃干燥6h以上,得到最终纯净产物。

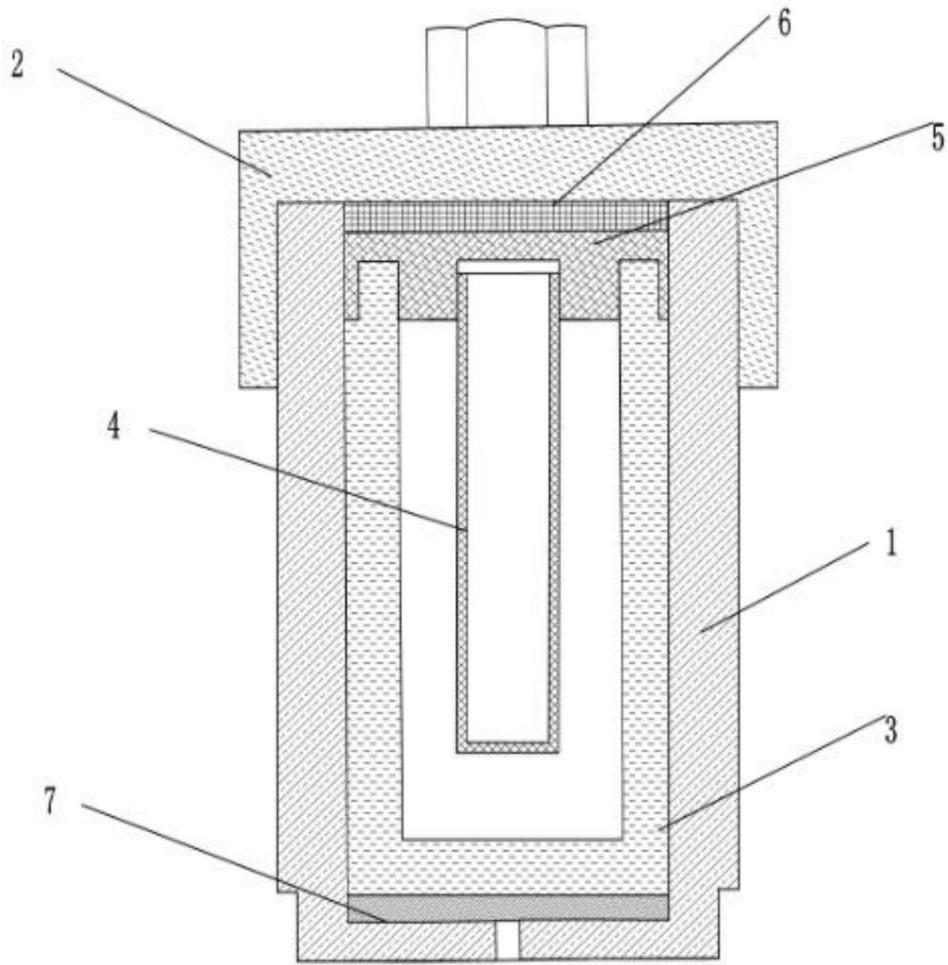


图1



图2

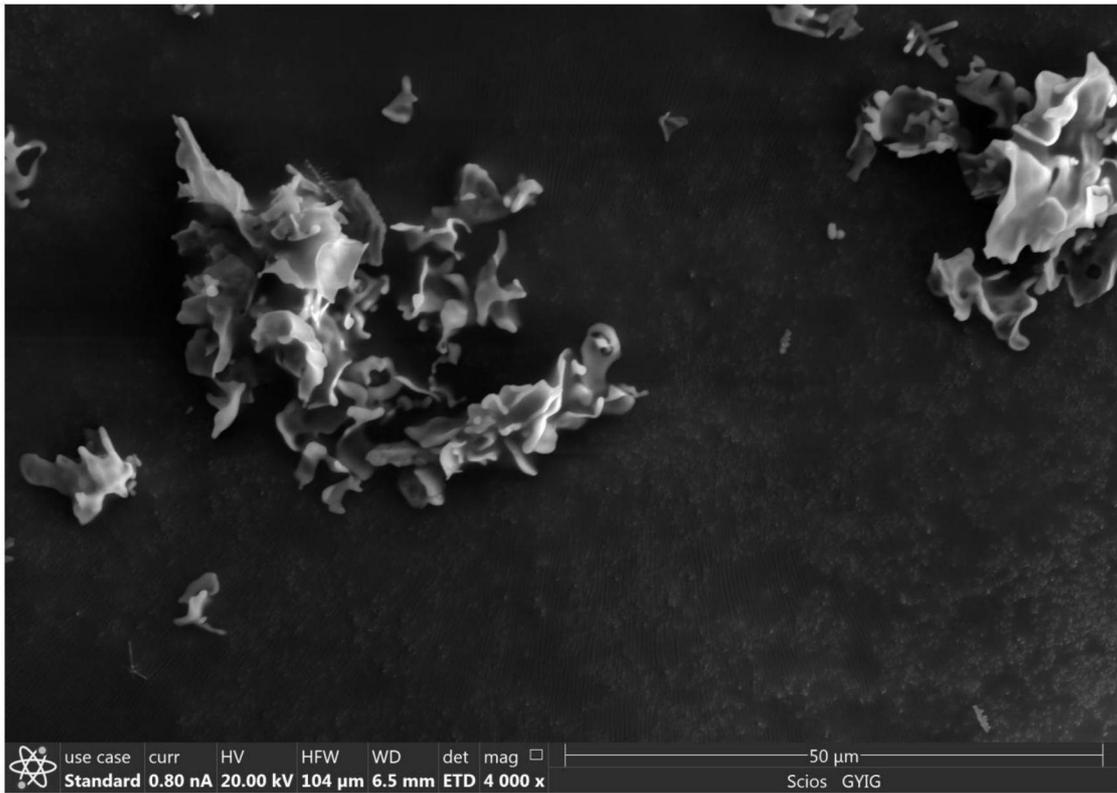


图3