



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103011187 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201210545070. 6

CN 1654327 A, 2005. 08. 17,

(22) 申请日 2012. 12. 14

JP S56120513 A, 1981. 09. 21,

(73) 专利权人 陕西师范大学

刘志宏等. 钠硼解石在硼酸水溶液中沸点温度下的相转化研究. 《陕西师范大学学报(自然科学版)》. 2002, 第 30 卷(第 2 期), 70-72.

地址 710062 陕西省西安市长安南路 199 号

(72) 发明人 刘志宏 刘静

曹春娥等. 硼酸、氧化钙合成四水六硼酸钙的工艺参数研究与性能表征. 《稀有金属材料与工程》. 2007, 第 36 卷 118-120.

(74) 专利代理机构 西安永生专利代理有限责任公司 61201

代理人 申忠才

审查员 董刚

(51) Int. Cl.

C01B 35/18(2006. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

(56) 对比文件

US 5785939 A, 1998. 07. 28,

CN 1850605 A, 2006. 10. 25,

CN 1200101 A, 1998. 11. 25,

CN 1252775 A, 2000. 05. 10,

CN 1058003 A, 1992. 01. 22,

CN 1654326 A, 2005. 08. 17,

权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法, 采用不同原料配比的复盐钠硼解石($\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 在硼酸蒸馏水溶液中超声, 置于反应釜中 $90 \sim 110^\circ\text{C}$ 下反应一定时间从而制备出纳米级的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 其制备方法简单, 可以利用自然界中存在的钠硼解石为原料, 能够降低生产成本, 而且所制备的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 粒径小, 达到了纳米级(纳米片厚度约为 $50 \sim 100\text{nm}$), 容易分散于基质中, 具有良好的阻燃性能, 可应用于各种纤维、树脂、橡胶制品、电器绝缘材料、电线、电缆、防锈漆等方面的阻燃。

1. 一种纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法,其特征在于该方法由以下步骤组成:
 - (1) 称取钠硼解石和硼酸溶于蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的摩尔比为 $1:19 \sim 41:1013 \sim 1238$, $45 \sim 75^\circ\text{C}$ 超声 $30 \sim 55$ 分钟;
 - (2) 将超声后的混合溶液在反应釜中 $90 \sim 110^\circ\text{C}$ 水热反应 $14 \sim 18$ 小时;
 - (3) 将反应产物过滤分离,先后用蒸馏水、乙醇各洗涤 3 次,室温干燥,得到纳米级的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)称取钠硼解石和硼酸溶于蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的摩尔比为 $1:26 \sim 39:1080 \sim 1200$, $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 超声 $35 \sim 50$ 分钟,超声频率为 $60 \sim 80\text{Hz}$ 。
3. 根据权利要求 2 所述的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)称取钠硼解石和硼酸溶于蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的摩尔比为 $1:26:1120$, 50°C 超声 40 分钟,超声频率为 75Hz 。
4. 根据权利要求 1 所述的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中将超声后的混合溶液在反应釜中 $95 \sim 105^\circ\text{C}$ 水热反应 $14 \sim 18$ 小时。
5. 据权利要求 4 所述的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中将超声后的混合溶液在反应釜中 100°C 水热反应 16 小时。

纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于阻燃技术领域,特别涉及一种能够制备出阻燃性好的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的方法。

背景技术

[0002] 随着重大火灾次数的增多以及塑料焚烧造成的二次污染等问题的出现,阻燃剂的应用受到了广泛的关注。硼酸钙是一种新型高效无机阻燃剂,它具有热稳定性高、粒度细、体积质量小、易分散、无毒等显著特点,既能阻燃又能抑烟,并能消灭电弧,因此有着良好的市场前景,被广泛应用于各种纤维、树脂、橡胶制品、电器绝缘材料、电线、电缆、防锈漆等方面的阻燃。

[0003] 然而,硼酸钙相对大的粒径在基质中很难分散,限制了其在工业上的应用;再由于纳米材料的形貌和尺寸对其阻燃性能有很大影响,对于等量的阻燃剂,其粒径愈小比表面积愈大,超细化、纳米化以后,增强了界面的相互作用,可以更均匀的分散于基质中,更有效地改善共混料的力学性能,阻燃效果就愈好。所以,开展硼酸钙纳米材料的制备和阻燃性能研究具有现实意义。

[0004] 发明人在研发过程中发现有关水合硼酸钙纳米结构的制备报道极少,虽然 Lihong Bao 等人提出采用水热法制备硼酸钙 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米带,而且发明人课题组也曾报道了椭球状、蚕蛹状 $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 纳米结构的制备,但未有人提出过关于组成为 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的纳米级产品制备的相关报道。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术中钙硼酸盐的制备所存在的不足,本发明提供了一种粒径小、易于分散且阻燃性能好的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法。

[0006] 解决上述技术问题所采用的技术方案是由以下步骤组成:

[0007] (1) 称取钠硼解石和硼酸溶于蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的摩尔比为 1 : 19 ~ 41 : 1013 ~ 1238, 45 ~ 75℃ 超声 30 ~ 55 分钟;

[0008] (2) 将超声后的混合溶液在反应釜中 90 ~ 110℃ 反应 14 ~ 18 小时;

[0009] (3) 将反应产物过滤分离,先后用蒸馏水和乙醇各洗涤 3 次,室温干燥,得到纳米级的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

[0010] 上述步骤(1)中称取钠硼解石和硼酸溶于蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的优选摩尔比为 1 : 26 ~ 39 : 1080 ~ 1200, 50 ~ 70℃ 超声 35 ~ 50 分钟,超声频率为 60 ~ 80Hz。

[0011] 上述步骤(1)称取钠硼解石和硼酸溶于蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的最佳摩尔比为 1 : 26 : 1120, 50℃ 超声 40 分钟,超声频率为 75Hz。

[0012] 上述步骤(2)中将超声后的混合溶液在反应釜中优选 95 ~ 105℃ 反应 14 ~ 18 小时。

[0013] 上述步骤(2)中将超声后的混合溶液在反应釜中最好是在 100℃ 反应 16 小时。

[0014] 上述钠硼解石($\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)按以下方法合成:配制饱和的 CaCl_2 溶液200mL和大量饱和硼砂($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)溶液,在磁力搅拌下,将饱和的硼砂溶液缓慢的加入到饱和的 CaCl_2 溶液中,直至产生大量的无定形沉淀为止,将沉淀过滤,洗涤,在 105°C 下干燥。将无定形沉淀(25.31g)、 H_3BO_3 (25.32g)、 NaCl (284.77g)与蒸馏水(1.6L)混合,配成溶液,用 $5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节pH值为9.5。将该溶液静置30天,固体由无定形沉淀转化为钠硼解石晶体,将沉淀过滤,先后用蒸馏水、50%的乙醇溶液及无水乙醇分别洗涤3次,制得钠硼解石。将所制样品的XRD图谱与JCPDS标准卡片(File No. 76-0691)比较,二者一致。

[0015] 本发明的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法,采用不同原料配比的复盐钠硼解石($\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)在硼酸蒸馏水溶液中超声,置于反应釜中 $90 \sim 110^\circ\text{C}$ 下反应一定时间从而制备出纳米级的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,其制备方法简单,可以利用自然界中存在的钠硼解石为原料,能够降低生产成本,而且所制备的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 粒径小,达到了纳米级(纳米片厚度约为 $50 \sim 100\text{nm}$),容易分散于基质中,具有良好的阻燃性能,可应用于各种纤维、树脂、橡胶制品、电器绝缘材料、电线、电缆、防锈漆等方面的阻燃。

附图说明

[0016] 图1是不同样品用热重法分析的热重曲线。

[0017] 图2是钠硼解石与硼酸的摩尔比分别为1:19、1:26、1:33、1:39、1:41时所得产物的X射线粉末衍射谱图。

[0018] 图3是钠硼解石与硼酸的摩尔比分别为1:14、1:18、1:43所得产物的X射线粉末衍射谱图。

[0019] 图4是钠硼解石与硼酸的摩尔比为1:19所得产物的扫描电镜照片。

[0020] 图5是钠硼解石与硼酸的摩尔比为1:26所得产物的扫描电镜照片。

[0021] 图6是钠硼解石与硼酸的摩尔比为1:33所得产物的扫描电镜照片。

[0022] 图7是钠硼解石与硼酸的摩尔比为1:39所得产物的扫描电镜照片。

[0023] 图8是钠硼解石与硼酸的摩尔比为1:41所得产物的扫描电镜照片。

[0024] 图9是钠硼解石与硼酸的摩尔比为1:43所得产物的扫描电镜照片。

[0025] 图10是超声处理所制备的产物的扫描电镜照片。

[0026] 图11是未超声处理所制备的产物的扫描电镜照片。

[0027] 图12是在反应釜中反应14小时所制备的产物的扫描电镜照片。

[0028] 图13是在反应釜中反应16小时所制备的产物的扫描电镜照片。

[0029] 图14是在反应釜中反应18小时所制备的产物的扫描电镜照片。

[0030] 图15是在反应釜中反应20小时所制备的产物的扫描电镜照片。

[0031] 图16是不同反应温度条件下制备的产物的X射线衍射谱图。

[0032] 图17是反应釜温度为 90°C 时所制备的产物的扫描电镜照片。

[0033] 图18是反应釜温度为 100°C 时所制备的产物的扫描电镜照片。

[0034] 图19是反应釜温度为 110°C 时所制备的产物的扫描电镜照片。

[0035] 图20是反应釜温度为 120°C 时所制备的产物的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0036] 现结合附图和实施例对本发明的技术方案进行进一步说明,但是本发明不仅限于下述的实施方式。

[0037] 实施例 1

[0038] 以原料钠硼解石 1g 为例,制备纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的方法由以下步骤组成:

[0039] (1) 称取 1g 钠硼解石和 3.96g 硼酸溶于 50ml 蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的摩尔比为 1:26:1120,在 50℃ 下超声 40 分钟,超声频率为 75Hz;

[0040] (2) 将超声后的混合溶液装入 100mL 的反应釜中 100℃ 下水热反应 16 小时;

[0041] (3) 将反应的白色晶体过滤分离,先用蒸馏水洗涤 3 次,后用乙醇洗涤 3 次,置于室温下干燥器中干燥,得到纳米级的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

[0042] 实施例 2

[0043] 以原料钠硼解石 1g 为例,制备纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的方法由以下步骤组成:

[0044] (1) 称取 1g 钠硼解石和 5.036g 硼酸溶于 49ml 蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的摩尔比为 1:33:1100,在 50℃ 下超声 40 分钟,超声频率为 75Hz;

[0045] (2) 将超声后的混合溶液装入 100mL 的反应釜中 100℃ 下水热反应 16 小时;

[0046] (3) 将反应的白色晶体过滤分离,先用蒸馏水洗涤 3 次,后用乙醇洗涤 3 次,置于室温下干燥器中干燥,得到纳米级的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

[0047] 实施例 3

[0048] 以原料钠硼解石 1g 为例,制备纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的方法由以下步骤组成:

[0049] (1) 称取 1g 钠硼解石和 5.95g 硼酸溶于 51ml 蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的摩尔比为 1:39:1150,在 50℃ 下超声 40 分钟,超声频率为 75Hz;

[0050] (2) 将超声后的混合溶液装入 100mL 的反应釜中 100℃ 下水热反应 16 小时;

[0051] (3) 将反应的白色晶体过滤分离,先用蒸馏水洗涤 3 次,后用乙醇洗涤 3 次,置于室温下干燥器中干燥,得到纳米级的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

[0052] 实施例 4

[0053] 以原料钠硼解石 1g 为例,制备纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的方法由以下步骤组成:

[0054] (1) 称取 1g 钠硼解石和 3.96g 硼酸溶于 48ml 蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的摩尔比为 1:26:1080,在 50℃ 下超声 40 分钟,超声频率为 75Hz;

[0055] (2) 将超声后的混合溶液装入 100mL 的反应釜中 100℃ 下水热反应 16 小时;

[0056] (3) 将反应的白色晶体过滤分离,先用蒸馏水洗涤 3 次,后用乙醇洗涤 3 次,置于室温下干燥器中干燥,得到纳米级的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

[0057] 实施例 5

[0058] 以原料钠硼解石 1g 为例,制备纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的方法由以下步骤组成:

[0059] (1) 称取 1g 钠硼解石和 5.95g 硼酸溶于 53ml 蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的摩尔比为 1:39:1200,在 50℃ 下超声 40 分钟,超声频率为 75Hz;

[0060] (2) 将超声后的混合溶液装入 100mL 的反应釜中 100℃ 下水热反应 16 小时;

[0061] (3) 将反应的白色晶体过滤分离,先用蒸馏水洗涤 3 次,后用乙醇洗涤 3 次,置于室温下干燥器中干燥,得到纳米级的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

[0062] 实施例 6

[0063] 以原料钠硼解石 1g 为例,制备纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的方法由以下步骤组成:

[0064] (1)称取 1g 钠硼解石和 2.9g 硼酸溶于 45ml 蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的摩尔比为 1:19:1013,在 50℃ 下超声 40 分钟,超声频率为 75Hz;

[0065] (2)将超声后的混合溶液装入 100ml 的反应釜中 100℃ 下水热反应 16 小时;

[0066] (3)将反应的白色晶体过滤分离,先用蒸馏水洗涤 3 次,后用乙醇洗涤 3 次,置于室温下干燥器中干燥,得到纳米级的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

[0067] 实施例 7

[0068] 以原料钠硼解石 1g 为例,制备纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的方法由以下步骤组成:

[0069] (1)称取 1g 钠硼解石和 6.25g 硼酸溶于 55ml 蒸馏水中,钠硼解石与硼酸、蒸馏水的摩尔比为 1:41:1238,在 50℃ 下超声 40 分钟,超声频率为 75Hz;

[0070] (2)将超声后的混合溶液装入 100ml 的反应釜中 100℃ 下水热反应 16 小时;

[0071] (3)将反应的白色晶体过滤分离,先用蒸馏水洗涤 3 次,后用乙醇洗涤 3 次,置于室温下干燥器中干燥,得到纳米级的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

[0072] 实施例 8

[0073] 在上述实施例 1 ~ 7 的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法中,在步骤(1)中称取钠硼解石和硼酸溶于蒸馏水中,在 50℃ 下超声 50 分钟,超声频率为 70Hz;在步骤(2)中将超声后的混合溶液装入反应釜中 95℃ 下水热反应 18 小时;其它的步骤与相应的实施例相同。

[0074] 实施例 9

[0075] 在上述实施例 1 ~ 7 的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法中,在步骤(1)中称取钠硼解石和硼酸溶于蒸馏水中,在 70℃ 下超声 35 分钟,超声频率为 80Hz;在步骤(2)中将超声后的混合溶液装入反应釜中 105℃ 下水热反应 14 小时;其它的步骤与相应的实施例相同。

[0076] 实施例 10

[0077] 在上述实施例 1 ~ 7 的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法中,在步骤(1)中称取钠硼解石和硼酸溶于蒸馏水中,在 45℃ 下超声 55 分钟,超声频率为 60Hz;在步骤(2)中将超声后的混合溶液装入反应釜中 90℃ 下水热反应 18 小时;其它的步骤与相应的实施例相同。

[0078] 实施例 11

[0079] 在上述实施例 1 ~ 7 的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法中,在步骤(1)中称取钠硼解石和硼酸溶于蒸馏水中,在 75℃ 下超声 30 分钟,超声频率为 70Hz;在步骤(2)中将超声后的混合溶液装入反应釜中 110℃ 下水热反应 14 小时;其它的步骤与相应的实施例相同。

[0080] 将上述实施例 1 制备的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入木粉中,用热重法分析研究其阻燃性能,具体如下:

[0081] 用标准检验筛(65 微米孔径)将木粉过筛,置于 100℃ 的烘箱中 2 小时,蒸发掉木粉表面的吸附水,再称取 10mg 木粉为样品 a,称取 8mg 的木粉和 2mg 非纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混匀为样品 b,称取 8mg 的木粉和 2mg 上述实施例 1 所制备的纳米级 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混匀为样品 c,将样品 a, b, c 分别用美国 TA-SDT Q600 型热重分析仪(氮

气气氛,升温速率 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 进行热重分析,结果见表 1 和图 1。

[0082] 表 1TG 曲线中不同温度下的质量损失百分数 /%

[0083]

| 样品 | T / $^{\circ}\text{C}$ | | | | | |
|--------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| a | 9.61 | 26.16 | 65.43 | 71.39 | 76.06 | 80.37 |
| b | 9.28 | 25.08 | 58.68 | 64.16 | 68.91 | 73.27 |
| [0084] | | | | | | |
| c | 8.98 | 23.75 | 55.13 | 60.40 | 65.08 | 69.59 |

[0085] 从表 1 和图 1 可以看出,所有样品在 30°C 至 700°C 之间都有两个失重段,第一个失重段在 30°C 至 200°C 之间,对应于脱去木粉中的吸附水;第二个失重段在 200°C 至 700°C 之间,对应于木粉的分解,但它们在 700°C 时的最终失重率不同,它们的失重率由样品 a 到 c 是逐渐下降的,其中样品 a 是 80.37%,样品 b 是 73.27%,样品 c 是 69.59%。另外,从表 1 也可以看出,在任一相同温度下,失重率从样品 a 到样品 c 同样也是逐渐降低,这表明样品的分解速率由 a 到 c 是逐渐下降的。由此可以说明,纳米级硼酸钙 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 具有较好的阻燃性。

[0086] 为了确定本发明的最佳原料配比以及工艺条件,发明人通过大量的实验进行验证,具体如下:

[0087] 实验仪器

[0088] SG5200HPT 超声波清洗器(上海冠特超声仪器有限公司),

[0089] DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(陕西泰康生物科技有限公司),

[0090] WG-43 电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司)。

[0091] 利用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200, Philips-FEI)对样品的形貌及尺寸等进行观察,利用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX-IIIC)和 FT-IR 红外光谱仪(Nicolet NEXUS 670)对所得产物进行物相表征。其中 XRD 的工作条件为:Cu 靶 Ka 线,石墨片滤波,管压 30kV,电流 20mA,步长 $0.02^{\circ} / \text{s}$,扫描范围: $5^{\circ} - 70^{\circ}$; FT-IR 的工作条件为:在室温下采用 KBr 压片法,波数范围为: $400-4000\text{cm}^{-1}$; TA-SDT Q600 型热重分析仪的工作条件为:氮气气氛,升温速率 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

[0092] 实验药品

[0093] 硼酸 (H_3BO_3 , 天津市恒兴化学试剂制造有限公司,分析纯 $\geq 99.5\%$),无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司,99.7%);

[0094] 钠硼解石 ($\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 按前述方法合成。

[0095] 1、原料配比选择

[0096] 分别取 1.0g 钠硼解石与硼酸按照摩尔比为 1:14、1:18、1:19、1:26、1:33、1:39、1:41、1:43 的量混合于 50ml 水中,在 50°C 下超声 40 分钟,然后在 100°C 反应釜中反应 16 小时,将反应产物过滤分离,先后用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次,室温干燥。将产物通过 X 射线粉末衍射(XRD)物相鉴定结果见图 2 和图 3。图中,曲线 a 是钠硼解石与硼酸摩尔比为 1:19,曲线 b 是钠硼解石与硼酸摩尔比为 1:26,曲线 c 是钠硼解石与硼酸摩尔比为 1:33,曲线 d 是钠硼解石与硼酸摩尔比为 1:39,曲线 e 是钠硼解石与硼酸摩尔比为 1:41,曲线 f

是钠硼解石与硼酸摩尔比为 1:14, 曲线 g 是钠硼解石与硼酸摩尔比为 1:18, 曲线 h 是钠硼解石与硼酸摩尔比为 1:43。

[0097] 由图 2 可以看出, 当钠硼解石与硼酸摩尔比为 (a) 1:19; (b) 1:26; (c) 1:33; (d) 1:39; (e) 1:41 时, 所制得样品的 XRD 图谱相同, 与 JCPDS 标准卡片 (File No. 13-0243) 的衍射数据相对应, 可以指认所得产物就是为 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。由图 3 可以看出, 当钠硼解石与硼酸的摩尔比为 (f) 1:14 和 (g) 1:18 时所制得产物与 JCPDS 标准卡片 (File No. 76-0691) 的衍射数据相对应, 说明所得产物还是钠硼解石原料。当摩尔比为 (h) 1:43 时所制得产物与 JCPDS 标准卡片 (File No. 13-0243) 相对应, 可以指认为 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 物质。

[0098] 进一步对上述的钠硼解石与硼酸按照摩尔比为 1:19、1:26、1:33、1:39、1:41、1:43 时所制得的产物再用扫描电镜观察其形貌, 如图 4 ~ 9 所示, 由图 4 至图 8 可以看出, 这些不同原料比所制得的样品形貌都是纳米片, 厚度约为 50 ~ 100nm, 形貌较为相似; 由图 9 可以看出, 当钠硼解石与硼酸摩尔比为 1:43 时, 产品高度团聚在一起, 未达到纳米级。

[0099] 综上可以得出, 选择钠硼解石与硼酸摩尔比为 1:19 ~ 41 时能够制备出纳米级的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 当钠硼解石与硼酸原料摩尔比为 1:26 ~ 39 时效果更佳。

[0100] 2、超声的影响

[0101] 取两份质量相等的摩尔比为 1:39 的钠硼解石与硼酸, 分别溶于 50ml 水中, 对一组混合溶液在 50℃ 下超声 40 分钟, 另一组不超声操作, 然后同时在 100℃ 反应釜中反应 16 小时, 将反应产物过滤分离, 先后用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次, 室温干燥。所制样品分别用扫描电镜观察其表面形貌, 结果如图 10 和图 11。

[0102] 由图 10 可以看出, 经过超声所制得样品为分散的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 纳米片, 由图 11 可以看出, 不超声时所制得的样品为椭球状 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的聚集结构, 而非纳米级。

[0103] 3、反应时间影响

[0104] 取 5 份摩尔比为 1:39 的钠硼解石与硼酸, 溶于 50ml 水中, 对混合溶液在 50℃ 下超声 40 分钟, 在 100℃ 反应釜中分别反应 12 小时、14 小时、16 小时、18 小时、20 小时, 再分别将反应产物过滤分离, 先后用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次, 室温干燥。当反应时间为 12 小时是溶液, 产品还没有形成。将反应时间为 14 小时、16 小时、18 小时、20 小时所制备的产物用扫描电镜观察其表面形貌, 结果见图 12 ~ 15, 由图 12 ~ 15 对比可以看出, 当反应 14 小时到 20 小时时所制得产物均为分散均匀的 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 纳米片, 但是由于晶体生长, 时间越长, 其依次增大。因此, 选择反应时间为 14 ~ 18 小时。

[0105] 4、反应温度影响

[0106] 分别取 5 份质量相等的摩尔比为 1:39 的钠硼解石与硼酸, 分别溶于 50ml 水中, 对混合溶液在 50℃ 下超声 40 分钟, 在反应釜中分别于 80℃、90℃、100℃、110℃ 和 120℃ 反应 16 小时, 将反应产物过滤分离, 先后用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次, 室温干燥。

[0107] 将不同反应温度条件下制备的产物通过 XRD 图谱分析, 如图 16。与 JCPDS 标准卡片 (File No. 76-0691) 对比, 在 80℃ 时产物仍然为钠硼解石原料, 在 90 ~ 120℃ 时产物的 XRD 图谱与 JCPDS 标准卡片 (File No. 13-0243) 的衍射数据相对应, 可以指认为 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

[0108] 再将上述反应温度为 90 ~ 120℃ 时样品通过扫描电镜观察其表面形貌, 参见图 17 ~ 20。

[0109] 图 17 ~ 20 对比可以看出,反应温度从 90℃到 110℃所制得样品的形貌均为纳米片,而 120℃时片的厚度增大。所以,选择反应温度为 90 ~ 110℃。

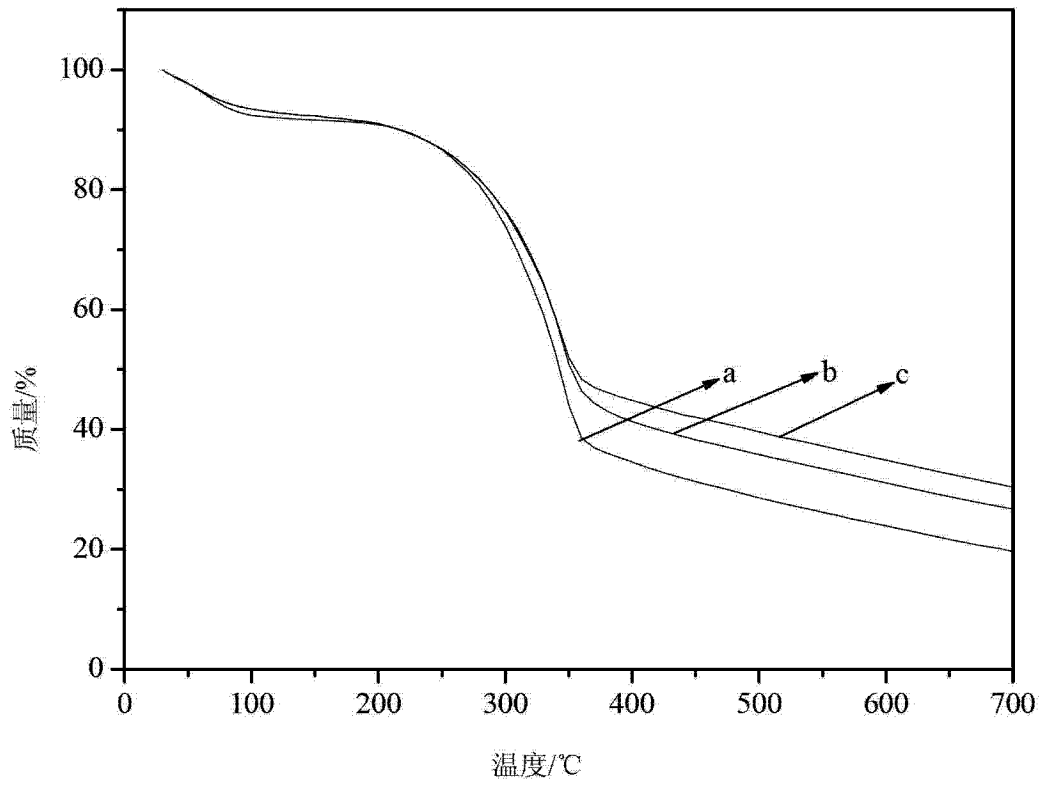


图 1

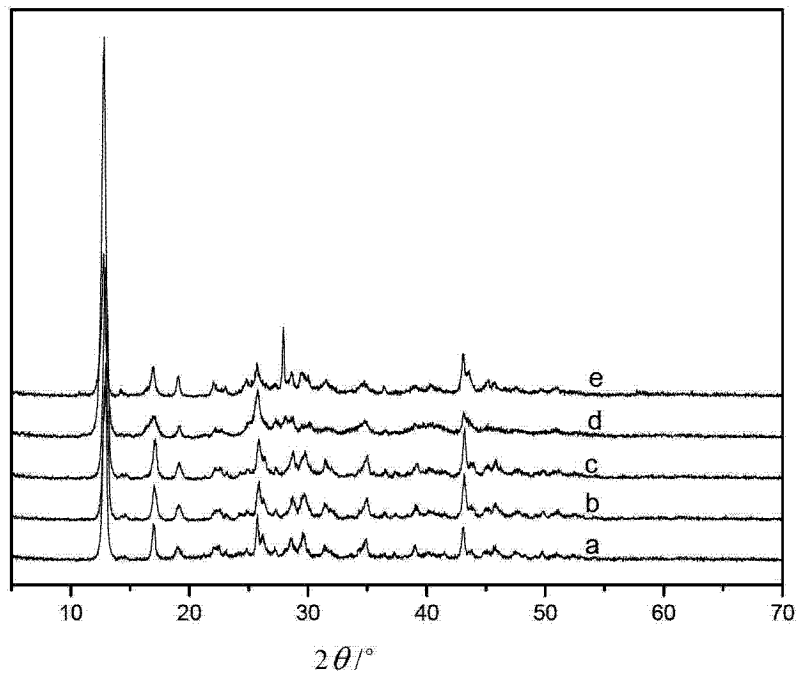


图 2

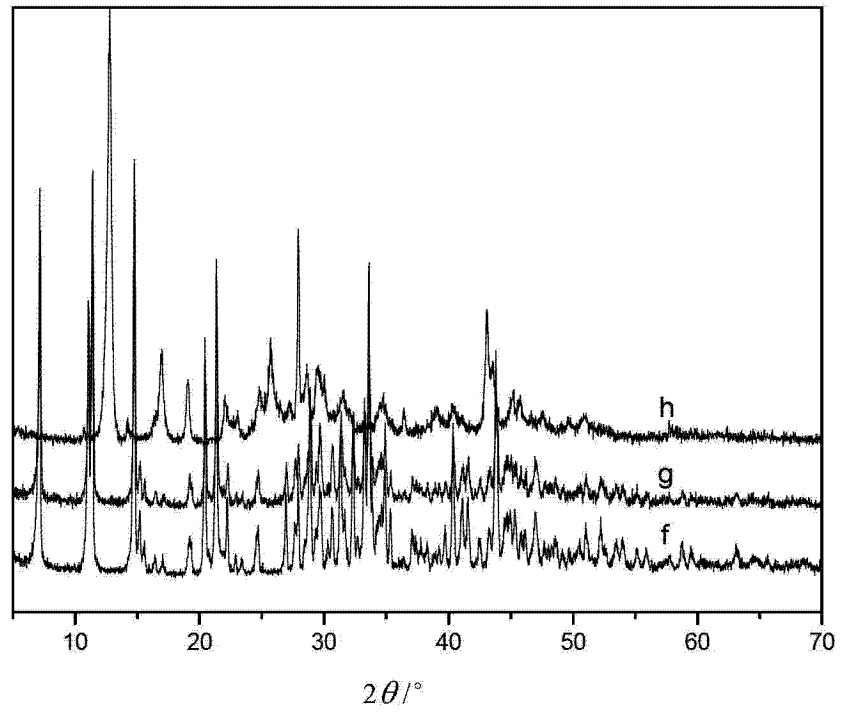


图 3

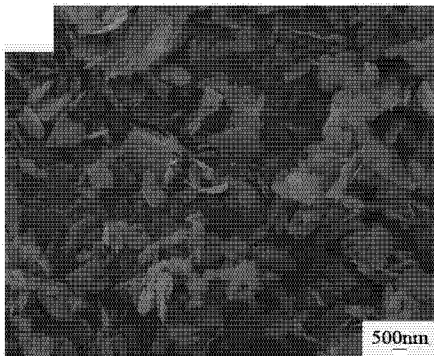


图 4

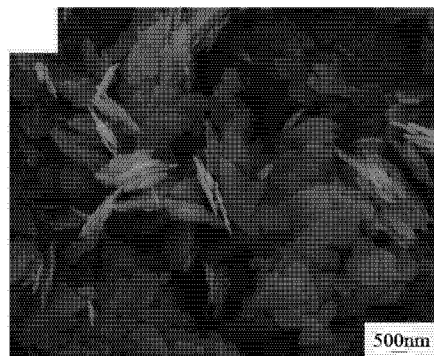


图 5

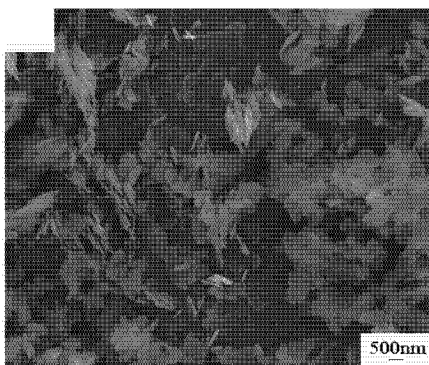


图 6

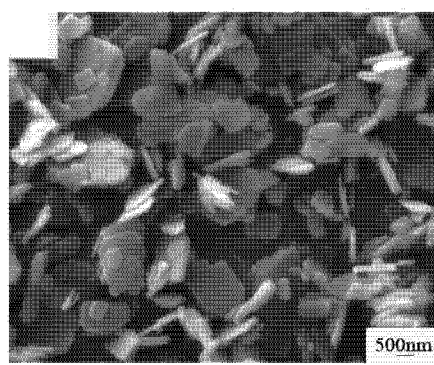


图 7

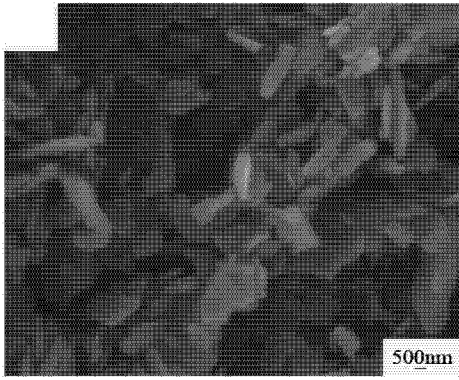


图 8

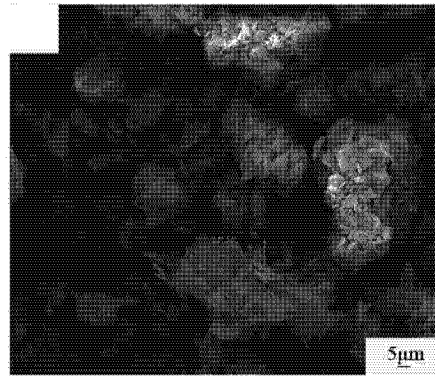


图 9

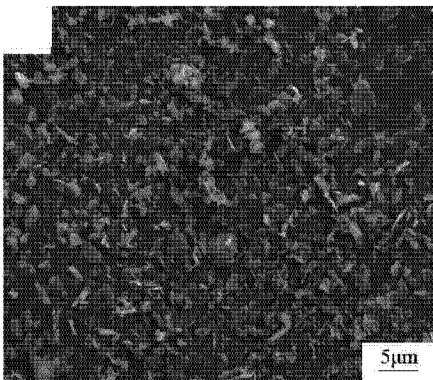


图 10

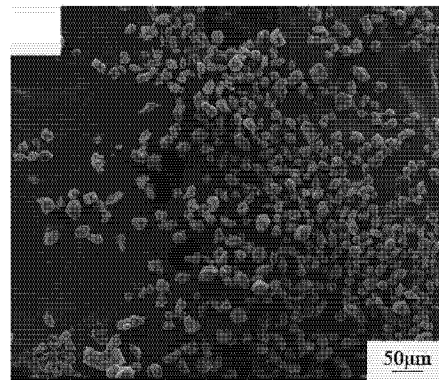


图 11

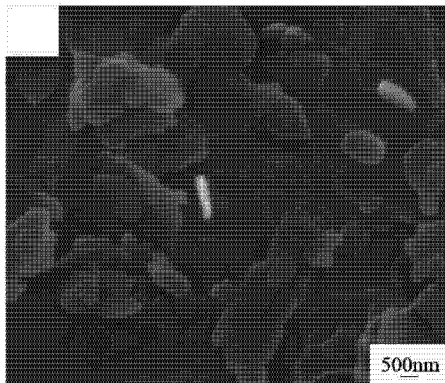


图 12

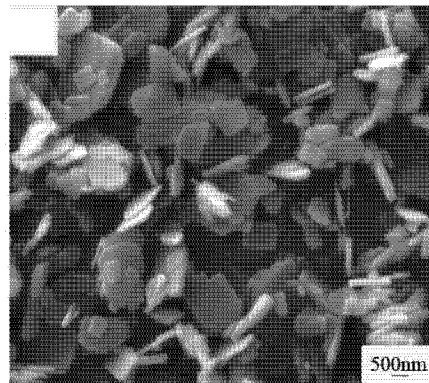


图 13

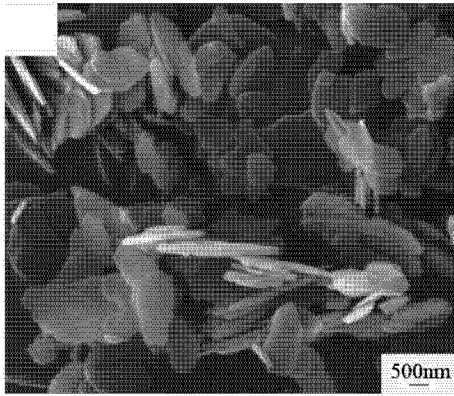


图 14

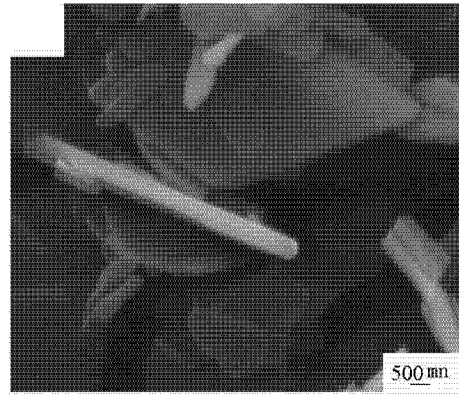


图 15

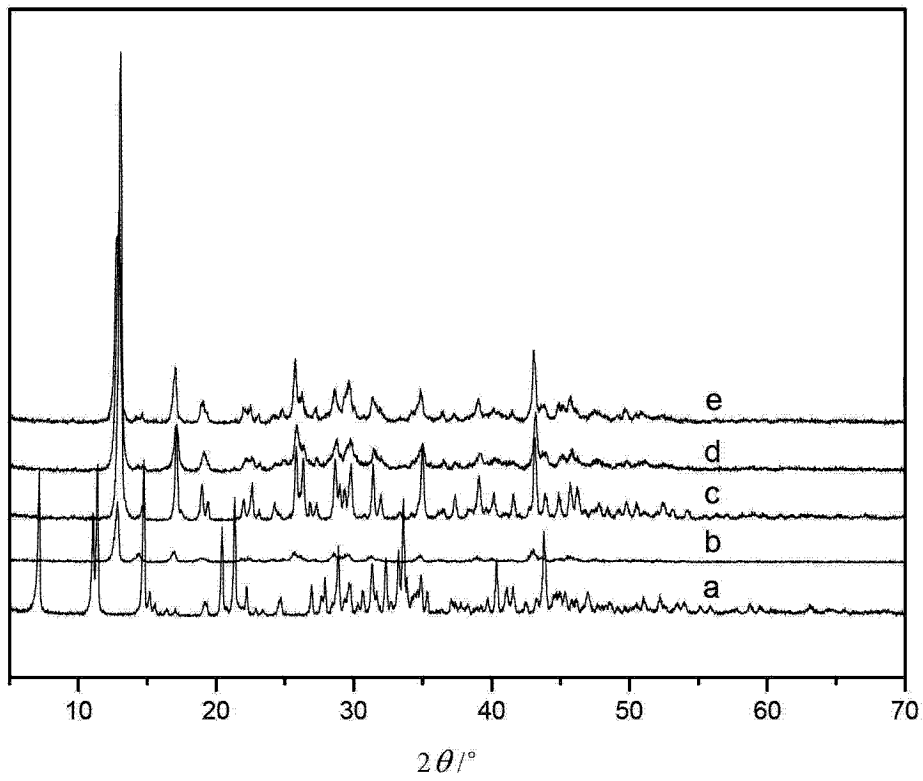


图 16

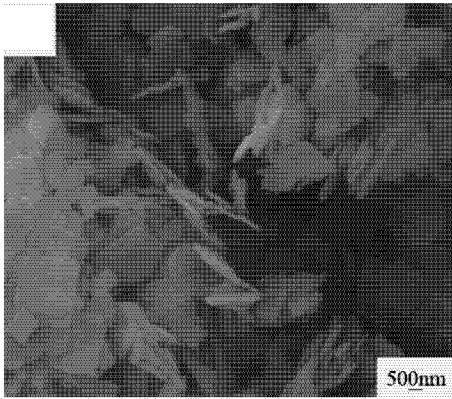


图 17

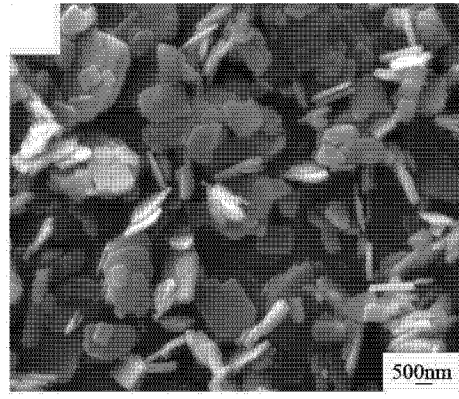


图 18

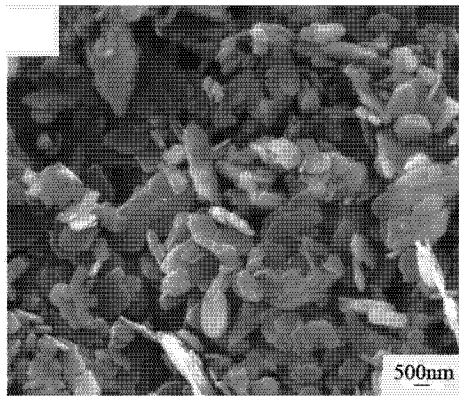


图 19

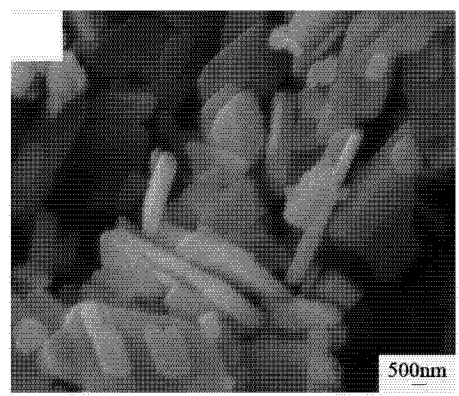


图 20