

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 35/02 (2006.01)
C01B 35/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610053497.9

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100402424C

[22] 申请日 2006.9.21

[21] 申请号 200610053497.9

[73] 专利权人 杭州电子科技大学

地址 310018 浙江省杭州市江干区下沙高
教园区 2 号大街

[72] 发明人 霍德璇 黄春云 赵金涛

[56] 参考文献

CN1252775A 2000.5.10

审查员 史卫良

[74] 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司
代理人 张法高

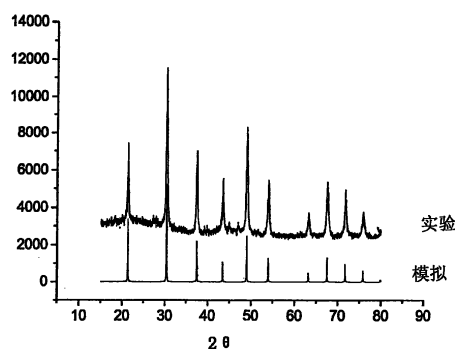
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种纳米六硼化物的合成方法

[57] 摘要

本发明涉及一种纳米六硼化物 (RB_6) 材料的合成方法。传统的制备六硼化物的方法存在的成本高、能耗高, 工艺复杂等缺点。本发明采用了一种新的反应过程, 以 R (表示元素周期表中从 57 到 71 号的稀土金属元素、金属 Y、碱土金属 Ba, Sr 和 Ca 中任何一种或其中任何两种的组合) 的氯化物为原料, 以 $NaBH_4$ 或 KBH_4 为还原剂, 在 $500 \sim 600^\circ C$ 的低温条件下反应, 经过洗涤、过滤、干燥, 最后得到高纯的 RB_6 纳米晶体粉。本发明方法的反应温度和成本低、周期短、晶粒粒径易控制。



1、一种纳米六硼化物的合成方法，其特征在于该合成方法以 R 的氯化物为原料，以 NaBH_4 或 KBH_4 为还原剂，在 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温条件下反应，经过洗涤、过滤、干燥，得到高纯的 RB_6 纳米晶体粉，其中 R 表示元素周期表中从 57 到 71 号的稀土金属元素、金属 Y、碱土金属 Ba, Sr 和 Ca 中任何一种或其中任何两种的组合，具体步骤是：

(1) 按反应式 $\text{RCl}_3 + 6\text{NaBH}_4 = \text{RB}_6 + 3\text{NaCl} + 12\text{H}_2 + 3\text{Na}$ 或

$\text{RCl}_3 + 6\text{KBH}_4 = \text{RB}_6 + 3\text{KCl} + 12\text{H}_2 + 3\text{K}$ 或

$\text{RCl}_2 + 6\text{NaBH}_4 = \text{RB}_6 + 2\text{NaCl} + 12\text{H}_2 + 4\text{Na}$ 或

$\text{RCl}_2 + 6\text{KBH}_4 = \text{RB}_6 + 2\text{KCl} + 12\text{H}_2 + 4\text{K}$

的摩尔比配料，将称取的反应物进行充分混合；

(2) 将上述混合物加到反应容器中，再将反应器置于高压釜中密封；

(3) 将高压釜加热至 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 3~10 小时，使反应充分进行，之后冷却至室温；

(4) 将产物收集并清洗、过滤后在真空干燥箱中进行干燥，即可得到纳米硼化物 RB_6 。

2、如权利要求 1 所述的一种纳米六硼化物的合成方法，其特征在于所述的 RB_6 为稀土金属或碱土金属与硼形成的具有 CaB_6 型晶体结构的一类硼化物。

3、如权利要求 1 所述的一种纳米六硼化物的合成方法，其特征在于所述的反应容器的材料为陶瓷管型反应坩埚。

4、如权利要求 1 所述的一种纳米六硼化物的合成方法，其特征在于所述的步骤(4)中清洗是用去离子水、蒸馏水、无水乙醇交替进行清洗，再用稀释盐酸和水清洗。

一种纳米六硼化物的合成方法

技术领域

本发明属于材料合成技术领域，特别涉及一种纳米六硼化物 (RB_6) 材料的合成方法。

背景技术

具有 CaB_6 型立方晶体结构的一类硼化物有高熔点、高强度和高化学稳定性的特点，它们还具有许多特殊的功能性，如：低的电子功函数、比电阻恒定、抗中毒能力强、耐离子轰击能力强、发射能力强以及高的中子吸收系数等，这些优越性能使其广泛地应用于国防和民用工业，在军工、航空航天等高科技领域亦有广阔的应用前景。最好的例子是六硼化镧 (LaB_6)，它已经广泛地用在电子显微镜、能谱仪中作为阴极组件。利用 LaB_6 的导电、导热性好以及稳定的化学性能和较高的硬度， LaB_6 被用来制备一种新型全固态铁离子敏感电极，具有使用寿命长，稳定性好，可在高酸度介质环境中应用。有机电致发光二极管 (OLED: Organic Light-Emitting Diode) 成为第三代显示技术，是国际上研究与开发的重点技术。采用 LaB_6 制备的有机电致发光二极管具有透过率高、阴极可以做的很厚，可以较好地解决阴极引线的问题。因此， LaB_6 透明阴极薄膜的制备为高纯度 LaB_6 粉末提供了巨大的应用市场。 RB_6 化合物具有的高硬度和丰富的色彩，也使其成为表面涂层和装饰的重要材料。

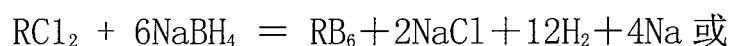
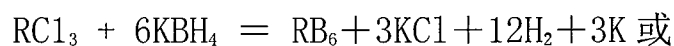
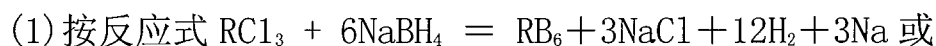
目前，用于工业化生产 RB_6 粉末的合成方法有：硼热还原法、碳热还原法、熔盐电解法以及纯元素化学合成法。纯元素化学合成法是用金属 R 和单质 B 按比例混合，加热到 $1300\text{ }^\circ\text{C} \sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$ 之间反应制备 RB_6 粉末。由于金属 R 易氧化，单质 B 价格昂贵，烧损严重，操作需要在真空或惰性气氛中进行，该方法对设备要求高，工艺控制难度大。硼热还原法是将 R 的氧化物或氯化物和硼粉混合后，高温反应合成 RB_6 粉末，由于原料是采用的高纯的硼粉，所以生产成本低。碳热还原法的原理为在 R 的氧

化物中加入 B 和 C 或 B_4C ，然后将混合物压制成坯，在 $1500\text{ }^\circ\text{C} \sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$ 下于真空或氢气中加热，得到 RB_6 。由于原料采用高纯 B 粉或 B_4C ，故生产成本高，且能耗高。电解法亦存在能耗高，生产成本高等问题。有人曾报道以 La_2O_3 和 B_2O_3 为原料，以 Mg 粉为还原剂的自蔓延冶金法制备 LaB_6 粉末的方法也需要高于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 反应温度，由于自蔓延反应是在敞开的空气气氛下发生，产物中容易产生杂质，需要长时间的渗出和盐酸反复清洗。另外，传统方法得到的粉末粒径难以控制，不易获得纳米粉末。

发明内容

本发明就是针对传统的制备六硼化物的方法存在的成本高、能耗高，工艺复杂等缺点，给出一种反应温度和成本低、周期短、晶粒粒径易控制的六硼化物合成方法。

本发明以 R 的氯化物为原料，以 $NaBH_4$ 或 KBH_4 为还原剂，在 $500 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温条件下反应，经过洗涤、过滤、干燥，最后得到高纯的 RB_6 纳米晶体粉。具体步骤是：



的摩尔比配料，将称取的反应物进行充分混合；

(2) 将上述混合物加到反应容器中，再将反应器置于高压釜中密封；

(3) 将高压釜加热至 $500 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 $3 \sim 10$ 小时，使反应充分进行，之后冷却至室温；

(4) 将产物收集并清洗、过滤后在真空干燥箱中进行干燥，即可得到纳米硼化物 RB_6 。

所述的 RB_6 为稀土金属或碱土金属与硼形成的具有 CaB_6 型晶体结构的一类硼化物，R 表示元素周期表中从 57 到 71 号的稀土金属元素 (La ~ Lu)、金属 Y、碱土金属 Ba, Sr 和 Ca 中任何一种或其中任何两种的组合。

所述反应容器的材料为石英或氧化铝等陶瓷管型反应坩埚，目的是防止在高温时反应物与不锈钢高压釜之间的反应。反应温度低于 500℃时，可以将反应物直接放入不锈钢高压釜。

所述的步骤(4)中清洗是用去离子水或蒸馏水、无水乙醇交替进行清洗。为了减少最终产物中的杂质，提高纳米六硼化物纯度，再用稀释盐酸和水清洗。

通过对反应前驱物、反应时间、反应温度的控制得到的纳米六硼化物的形状特征是纳米或微米级的球形、多面体、薄片状、针状、管状的晶体粉末。

本发明的合成方法具有如下优点：

(1) 以 R 的氯化物为原料，以 NaBH_4 或 KBH_4 为还原剂，同时由还原剂提供 B，可以大大降低生产成本；

(2) 与传统的合成方法相比，极大地降低了反应温度，因此而降低能耗；

(3) 所有操作可以在空气气氛中进行，密封高压反应釜内可以空气，也可以用氮气，氩气等保护气体，操作简单，对工艺条件要求低，容易实现工业化生产；

(4) 可以通过对反应条件的控制获得不同形态的纳米六硼化合物粉末，其形状特征是纳米或微米级的球形、多面体、薄片状、针状、管状的晶体粉末。

附图说明图

图 1 为本发明一实施例产物的 X 射线衍射实验和模拟图谱。

具体实施方式

实施例 1：

按比例配料称分析纯的原料， LaCl_3 (2.326g) 和 NaBH_4 (2.1527g)，充分混合后放入石英管反应容器中。将石英管反应容器放入不锈钢高压反应釜后密封；将高压釜加热至 550℃，保温 6 小时使反

应充分进行，之后冷却至室温；将产物收集后，依次用蒸馏水，5%的盐酸和蒸馏水清洗，然后将过滤后得到产物在真空干燥箱中进行干燥，即可得到纳米硼化物 LaB_6 。

由图 1 可见，所得到的产物是 LaB_6 。

实施例 2:

按比例配料称分析纯的原料， CeCl_3 (2.1854g) 和 NaBH_4 (2.0126g)，充分混合后放入石英管反应容器中。将石英管反应容器放入不锈钢高压反应釜后密封；将高压釜加热至 600 °C，保温 3 小时使反应充分进行，之后冷却至室温；将产物收集后，依次用蒸馏水，5%的盐酸和蒸馏水清洗，然后将过滤后得到产物在真空干燥箱中进行干燥，即可得到纳米硼化物 CeB_6 。

实施例 3:

按比例配料称分析纯的原料， CaCl_2 (1.2011g) 和 KBH_4 (3.5024g)，充分混合后放入不锈钢高压反应釜后密封；将高压釜加热至 500 °C，保温 10 小时使反应充分进行，之后冷却至室温；将产物收集后，依次用蒸馏水，5%的盐酸和蒸馏水清洗，然后将过滤后得到产物在真空干燥箱中进行干燥，即可得到纳米硼化物 CaB_6 。

实施例 4:

按比例配料称分析纯的原料， SrCl_2 (2.2374g) 和 NaBH_4 (3.2052g)，充分混合后放入不锈钢高压反应釜后密封；将高压釜加热至 550 °C，保温 5 小时使反应充分进行，之后冷却至室温；将产物收集后，依次用蒸馏水，5%的盐酸和蒸馏水清洗，然后将过滤后得到产物在真空干燥箱中进行干燥，即可得到纳米硼化物 SrB_6 。

实施例 5:

按比例配料称分析纯的原料， CeCl_3 (1.6190g)、 LaCl_3 (3.4770g) 和 NaBH_4 (4.5970g)，充分混合后放入不锈钢高压反应釜后密封；将高压釜加热至 560 °C，保温 8 小时使反应充分进行，之后冷却至室温；将产

物收集后，依次用蒸馏水，5%的盐酸和蒸馏水清洗，然后将过滤后得到产物在真空干燥箱中进行干燥，即可得到纳米硼化物 $Ce_{0.3}La_{0.7}B_6$ 。

实施例 6:

按比例配料称分析纯的原料， YCl_3 (1.0558g)、 $GdCl_3$ (1.5227g) 和 KBH_4 (3.500g)，充分混合后放入不锈钢高压反应釜后密封；将高压釜加热至 540 °C，保温 10 小时使反应充分进行，之后冷却至室温；将产物收集后，依次用蒸馏水，5%的盐酸和蒸馏水清洗，然后将过滤后得到产物在真空干燥箱中进行干燥，即可得到纳米硼化物 $Y_{0.5}Gd_{0.5}B_6$ 。

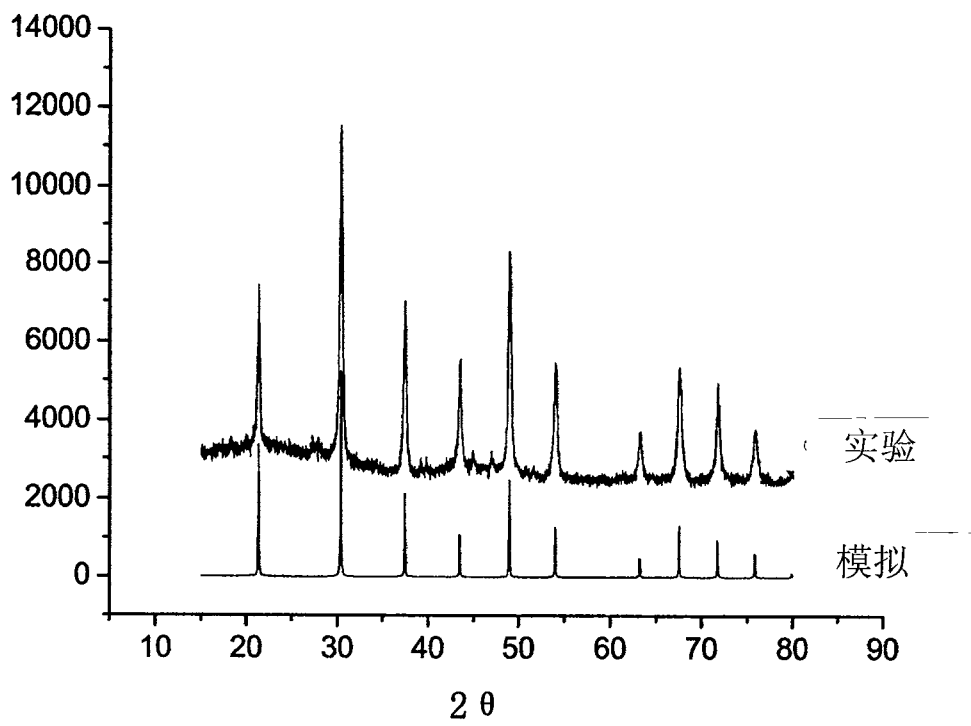


图 1