



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102585762 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210031373. 6

(22) 申请日 2012. 02. 13

(71) 申请人 桂林电子科技大学
地址 541004 广西壮族自治区桂林市七星区
金鸡路 1 号

(72) 发明人 袁昌来 杨玲 许积文 杨涛
朱保华

(74) 专利代理机构 桂林市华杰专利商标事务
所 有限责任公司 45112
代理人 罗玉荣

(51) Int. Cl.
C09K 3/00 (2006. 01)

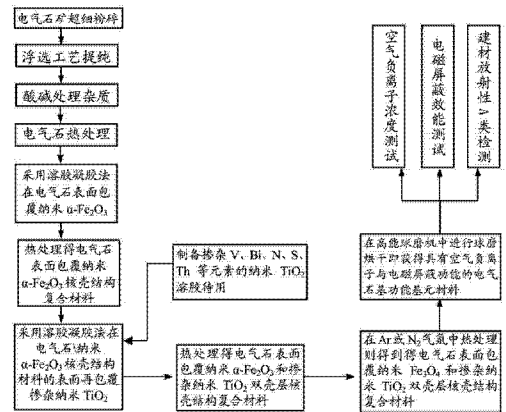
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料及其制备方法,具体步骤是:1、将硝酸铁溶液与电气石超细粉混合、烘干、煅烧得电气石表面包覆纳米 α - Fe_2O_3 \TiO₂核壳结构复合粉体;2、把 α - Fe_2O_3 \TiO₂复合粉体与氧化钛溶胶混合、烘干、煅烧得到电气石表面包覆 α - Fe_2O_3 \TiO₂双层核壳结构纳米复合粉体;3、进一步把步骤2的产品在氩气或氮气的气氛炉中煅烧,得到电气石表面包覆 Fe_3O_4 \TiO₂核壳结构纳米复合粉体;4、将步骤3所得产品经球磨后即得到电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料。本发明产品产生的负离子浓度高,电磁屏蔽能力强,且制备工艺简单,原材料成本低。



1. 一种电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料的制备方法,其特征是:包括如下步骤:

(1) 把电气石矿在气流磨中超细粉碎,采用浮选工艺提纯,然后用酸碱处理掉一些杂质,再在 500-600°C 下热处理 60~180 分钟;

(2) 制备电气石硝酸铁溶胶及电气石表面包覆纳米 α -Fe₂O₃ 核壳结构粉体:先采用溶胶-凝胶法制备一定浓度的硝酸铁透明溶胶,然后把粒度为 4000-8000 目的电气石超细粉体倒入溶胶中,继续搅拌至形成凝胶,烘干,取出并在 300°C 下煅烧 60-180 分钟得电气石表面包覆纳米 α -Fe₂O₃ 核壳结构复合粉体;其中电气石为黑色的铁电气石;

(3) 制备电气石 α -Fe₂O₃ 掺杂 TiO₂ 溶胶及电气石表面包覆 α -Fe₂O₃ 掺杂 TiO₂ 双层纳米核壳结构粉体:先采用溶胶-凝胶法制备掺杂纳米 TiO₂ 溶胶,然后把步骤(1)所得电气石表面包覆 α -Fe₂O₃ 复合粉体倒入溶胶中,持续搅拌,直至形成凝胶,烘干,取出并在 300°C 下煅烧 60-180 分钟即可得到电气石表面包覆 α -Fe₂O₃/TiO₂ 双层核壳结构纳米复合粉体;

(4) 制备电气石表面包覆 Fe₃O₄ 掺杂 TiO₂ 双层纳米核壳结构粉体:将步骤(3)中制备得到的电气石表面包覆 α -Fe₂O₃ 和掺杂 TiO₂ 双层纳米核壳结构粉体,在先经过抽真空后通入氩气或氮气气氛的管式炉中热处理 120-180 分钟即可得到电气石表面包覆 Fe₃O₄ 掺杂 TiO₂ 双层纳米核壳结构粉体,再把这些包覆好的粉体在球磨机中球磨 5-10 小时即得到电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征是:步骤(3)所述的掺杂纳米 TiO₂ 的掺杂元素的方式为下述三种掺杂方式中的一种:I. 在 TiO₂ 纳米壳层中掺杂可见光光激发金属元素 V、Bi 和无机非金属元素 N、S,掺杂时选取金属元素中的一种和无机非金属元素中的一种进行共同掺杂;II. 掺杂核激发元素 Th;III. 同时掺杂核激发元素 Th 与可见光光激发元素中的任何一种;其中金属及无机非金属元素掺杂含量各自占纳米 TiO₂ 质量的 0.06-0.8%;核激发元素 Th 掺杂含量占纳米 TiO₂ 质量的 0.01-0.1%。

3. 用权利要求 1 或 2 所述的制备方法制备的电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料。

4. 根据权利要求 3 所述的基元材料,其特征是:其中电气石粉体、磁性纳米 Fe₃O₄ 壳层、掺杂纳米 TiO₂ 壳层在电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料中各自所占质量百分比为:电气石 65-85%、磁性纳米 Fe₃O₄ 为 10-20%、掺杂纳米 TiO₂ 占 5-15%。

电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料,特别是利用天然极性矿物铁电气石改性制备电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着现代社会城市化的加剧,世界各国普遍存在的问题是城市的空间越来越大,而森林越来越少,这意味着数千年来一直为人类和动物界提供清新空气的空气负离子浓度的减少。在人烟稠密的大都市、工业污染地区、密闭的空调间,所产生的污染物及污染物的液体、固体和各种生物体与空气形成的气溶胶,使大量的小空气离子结合成大离子而沉降、失去活性,及使小的空气负离子浓度降低,并出现正、负离子很不平衡状态,而令人感到不适,甚至头昏、头痛、恶心、呕吐、情绪不安、呼吸困难、工作效率下降,以至引起一些症状不明的病变。而室内空间的更加密闭,使得空气负离子在室内存在的可能性远远低于室外,而这造成了人类身体的更加不适,情况严重者会导致肺功能衰竭,这些情况的出现,大部分是由于室内空气负离子浓度太低的缘故。因此,以人造空气负离子提高室内环境中空气负离子浓度,以维持其适当的正负离子平衡,改善室内空气环境质量,日益受到人们的关注。

[0003] 1989年,日本学者 Kubo 首次发现了电气石存在自发电极、电气石微粒周围存在静电场现象,就此对电气石微粉的电场效应展开了一系列应用研究,由此兴起了电气石在环境、家居保健领域的研究新热潮。电气石具有永久性的自发电极,由于自发极化效应,在电气石的周围存在着以 c 轴轴面为两极的静电场, $E_0 = P_s / 2 \epsilon_0$ 。据 Voigt 给出的 P_s 值,得到 $E_0 = 6.2 \times 10^6 \text{V/m}$ 。静电场随着远离中心迅速减弱, $E_r = (2/3)E_0(a/r)^3$, a 为电气石微粒半径, r 为距中心的距离。由此可知,在电气石表面厚度十几微米范围内存在 10^7 (最高值) $\sim 10^4 \text{V/m}$ 的高场强。在静电场的作用下,水分子发生微弱电解,发生

$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电气石自发电场}} \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 反应,生成 OH^- 和水分子结合形成负离子,可以增加空气中的负离子数,改善人们的生活环境。在中国的电气石中,新疆阿尔泰电气石产生的负离子浓度较高,可达到 $935 \sim 1060$ 个 $/\text{cm}^3$ (测试量为 100g , 测试面积为 0.5m^2), 桂林产电气石可达到 $660 \sim 960$ 个 $/\text{cm}^3$ (方法同前), 云南电气石为 $520 \sim 850$ 个 $/\text{cm}^3$ (方法同前), 河北电气石为 $450 \sim 800$ 个 $/\text{cm}^3$ (方法同前)。至于内蒙古电气石有学者报道可达到 18625 个 $/\text{cm}^3$, 从文献的研究过程来看,极不清楚测试的量、面积、方法以及使用何种设备,因而无法分析对比。据报道,巴西电气石产生负离子浓度可达到 1200 个 $/\text{cm}^3$, 如果情况属实则应该是世界上产生负离子浓度最高的天然电气石了。

[0004] 然而,天然电气石产生的负离子普遍存在浓度相对的情况,限制了其使用范围。为了进一步提高电气石负离子产生能力,对其进行了大量的改性研究。金宗哲等研究了一种基于稀土氧化物、纳米半导体和电气石机械混合制备而成的空气负离子材料,其产生负离子浓度比纯电气石高出 2 倍以上。唐芳琼等设计了一种介孔二氧化硅包覆电气石与二氧化

钛颗粒的复合体负离子材料,介孔二氧化硅具有强大的吸附性,能够把一些正离子吸附掉,保留负离子。他们研究的电气石改性材料产生的空气负离子仅基于电气石自有自发电场、光吸收材料和吸附性,这些出现负离子的过程主要在电气石单晶颗粒的表面进行,忽略掉了空气中始终存在的保持着平衡状态的 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 分解式中的 OH^- ,这个 OH^- 的浓度有可能大大超过电气石表面电离产生的 OH^- ,因而如果能充分利用空气中的 OH^- ,则有可能大大提升负离子产生的能力。发明人在前期的基础研究中,发现微量掺杂核素能极大提高纳米氧化钛的空气负离子产生能力,而且核素自身也具有极大的产生空气负离子的能力,只是由于含量较大会带来安全性的问题而没有广泛使用(红色氧化铈就由于含有 Th 而具有较高的负离子产生能力)。此外,有学者研究发现电气石自身及产生的空气负离子一定程度上也能屏蔽一些电磁波的辐射,只有由于屏蔽效能较低而没有进行更深入的研究。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种利用天然极性矿物铁电气石改性制备电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料及其制备方法,这种核壳结构复合材料不仅能高效产生空气负离子,而且电磁屏蔽功能强。

[0006] 实现本发明目的的技术方案是:

本发明的电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 把电气石矿在气流磨中超细粉碎,采用浮选工艺提纯,然后用酸碱处理掉一些杂质,再在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 下热处理 $60\sim 180$ 分钟;

(2) 制备电气石与硝酸铁 $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 溶胶的配制及电气石表面包覆纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 核壳结构粉体:先采用溶胶-凝胶法制备一定浓度的硝酸铁透明溶胶,然后把经过步骤(1)处理的粒度为 $4000\sim 8000$ 目的电气石超细粉体倒入溶胶中,继续搅拌至形成凝胶,烘干,取出并在 300°C 下煅烧 $60\sim 180$ 分钟得电气石表面包覆纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 核壳结构复合粉体;

(3) 制备电气石 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 掺杂 TiO_2 溶胶的配制及电气石表面包覆 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 掺杂 TiO_2 双层纳米核壳结构粉体:先采用溶胶-凝胶法制备掺杂纳米 TiO_2 溶胶,然后把步骤(2)所得电气石表面包覆 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合粉体倒入溶胶中,持续搅拌,直至形成凝胶,烘干,取出并在 300°C 下煅烧 $60\sim 180$ 分钟即可得到电气石表面包覆 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 掺杂 TiO_2 双层核壳结构纳米复合粉体。掺杂纳米 TiO_2 的掺杂元素分三种方式各自掺杂: I. 在 TiO_2 纳米壳层中掺杂可见光光激发金属元素 V、Bi 和无机非金属元素 N、S,掺杂时选取金属元素中的一种和无机非金属元素中的一种进行共同掺杂; II. 掺杂核激发元素 Th; III. 同时掺杂核激发元素 Th 与光激发元素中的任何一种。其中金属及无机非金属元素掺杂含量各自占纳米 TiO_2 质量的 $0.06\sim 0.8\%$;核激发元素 Th 掺杂含量占纳米 TiO_2 质量的 $0.01\sim 0.1\%$;

(4) 制备电气石表面包覆 Fe_3O_4 掺杂 TiO_2 双层纳米核壳结构粉体:将步骤(3)中制备得到的电气石表面包覆 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和掺杂 TiO_2 双层纳米核壳结构粉体在先经过抽真空后通入氩气或氮气气氛的管式炉中热处理 $120\sim 180$ 分钟即可得到电气石表面包覆 Fe_3O_4 掺杂 TiO_2 双层纳米核壳结构粉体,再把这些包覆好的粉体在球磨机中球磨 $5\sim 10$ 小时即得到电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料。其中电气石粉体、磁性纳米 Fe_3O_4 壳层、掺杂纳米 TiO_2 壳层在电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料中各自所占质量百分比为:电气石 $65\sim 85\%$ 、磁性纳米 Fe_3O_4 为 $10\sim 20\%$ 、掺杂纳米 TiO_2 占 $5\sim 15\%$ 。

[0007] 所述的电气石为黑色铁电气石,先经过超细粉碎至 4000~8000 目,然后经过浮选工艺和酸碱处理去掉大多数伴生矿和杂质后并经过 500~600°C 的热处理而得。

[0008] 所述的掺杂纳米 TiO_2 的掺杂元素前躯体分别为钒酸铵(NH_4VO_3)、硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)、硫脲(H_2NCSNH_2)、硝酸钍($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。

[0009] 所述的纳米 TiO_2 的前躯体为钛酸丁酯。

[0010] 本制备方法可通过调整电气石、纳米 Fe_3O_4 、掺杂纳米 TiO_2 含量及纳米 TiO_2 掺杂元素含量来调控该材料产生的空气负离子浓度和电磁屏蔽效果。

[0011] 本发明制备的电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料,能产生高效的空气负离子和具有良好的电磁屏蔽效果。性能测试表明,所得电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料能产生浓度最高达 1800 个/ cm^3 的空气负离子,电磁屏蔽效能最高为 23dB;对于含有 Th 的功能基元材料,则最高能产生 3600 个/ cm^3 的空气负离子,电磁屏蔽效能最高为 26dB。由于该基元材料同时借助电气石自发电场和磁性纳米 Fe_3O_4 自发磁场对光生或光核生电子的电磁调控(其中电气石自发电场提供电子在其表面的直线移动,减少电子与空穴的重新复合;而磁性纳米 Fe_3O_4 自发磁场则使得电子发生偏转进而使部分电子离开粉体表面进入空气中),使得更多光生或光核激发纳米 TiO_2 产生的电子能够进入空气中并中和空气中水分子离解产生的 H^+ ,破坏了空气中原有的 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ 离解平衡,促使平衡向有利于 OH^- 产生方向进行,于是产生的 OH^- 与水分子结合形成空气负离子($\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$)。当功能基元材料中不含有 Th 时,可用于居室环境,产生空气负离子维持人体健康和屏蔽电磁波对人体的辐射;含有 Th 时,由于 Th 含量极低,仍然满足国家 A 类建材标准,可用于空气流通的办公场所和会议中心。本发明制备工艺简单,原材料成本低,因而具有极大实用性和推广前景。

附图说明

[0012] 图 1 电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料制备工艺技术路线图。

具体实施方式

[0013] 下面通过对比样和 10 个实施例进一步阐明本发明的实质特点和显著进步,但本发明绝非仅限于实施例所述的实施方式。

[0014] 对比样和 10 个实施例各成分含量的说明见表 1,外加一个纯铁电气石粉体对比样。

[0015] 表 1:

实施例	铁电气石(%)	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (以 Fe ₂ O ₃ 百分含量计算)	掺杂纳米 TiO ₂ 及掺杂元素(%)	
			掺杂纳米 TiO ₂ (%)	掺杂元素前驱体/元素含量(%)
对比样	100	0	0	0
实施例 1 成分	85	10	5	NH ₄ VO ₃ (以 V 计)0.06 和 CO(NH ₂) ₂ (以 N 计)0.08
实施例 2 成分	75	15	10	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O(以 Bi 计)0.1 和 CO(NH ₂) ₂ (以 N 计)0.06
实施例 3 成分	70	18	12	NH ₄ VO ₃ (以 V 计)0.5 和 H ₂ NCSNH ₂ (以 S 计)0.8
实施例 4 成分	80	10	10	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O(以 Bi 计)0.8 和 H ₂ NCSNH ₂ (以 S 计)0.12
实施例 5 成分	65	20	15	Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O(以 Th 计)0.1
实施例 6 成分	65	20	15	Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O(以 Th 计)0.01
实施例 7 成分	65	20	15	H ₂ NCSNH ₂ (以 S 计)0.8 和 Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O(以 Th 计)0.08
实施例 8 成分	65	20	15	CO(NH ₂) ₂ (以 N 计)0.14 和 Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O(以 Th 计)0.06
实施例 9 成分	65	20	15	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O(以 Bi 计)0.1 和 Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O(以 Th 计)0.04
实施例 10 成分	65	20	15	NH ₄ VO ₃ (以 V 计)0.09 和 Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O(以 Th 计)0.01

本发明核壳结构复合材料经空气负离子产生性能测试：取电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料粉体 20 克，与 PVA 溶液配制成糊状，均匀涂刷在面积为 0.125 平方米的石膏板上，烘干，放入体积为 0.125 立方米的密闭测试箱中，保持 24 小时，密闭箱内部湿度保持约为 40~50%，环境温度保持约为 25℃。24 小时的设定时间到了之后，把 Alpha Lab, Inc. 生产的 AIC-1000 离子计数器(接地线必须与大地接触)伸入密闭箱中进行测试。

[0016] 本发明核壳结构复合材料经电磁屏蔽性能测试：基于 SJ20524-1995 测量标准，首先将塑料板按照铜轴法兰测试仪的样品要求，制作成外径约为 15cm、内径 12cm 的圆环片作为待测材料载体，其表面用酒精清洗干净后晾干备用。将电气石基空气负离子与电磁屏蔽功能基元材料粉体加入丙烯酸树脂和硅酸乙脂的混合溶液中，再加入少量分散剂，充分搅拌 60 分钟，制成混合涂料后装入喷枪。在一定压力下，将混合涂料喷涂于备用的片状圆环塑料板的表面，直至涂层厚度约为 40~60 μm，烘干固化，24 小时后用于测试电磁屏蔽性能。测试频段：30MHz~1.5GHz。实验环境：环境温度 22℃，相对湿度 50%，标准大气压。

[0017] 空气负离子产生性能和电磁屏蔽性能测试结果见表 2：

实施例	空气负离子浓度值(个/cm ³)	电磁屏蔽效能最大值(dB)
对比样	650	16
实施例 1	1200	18

实施例 2	1360	18
实施例 3	1800	23
实施例 4	1600	19
实施例 5	3600	26
实施例 6	1950	21
实施例 7	3000	22
实施例 8	2600	20
实施例 9	2200	21
实施例 10	2060	21

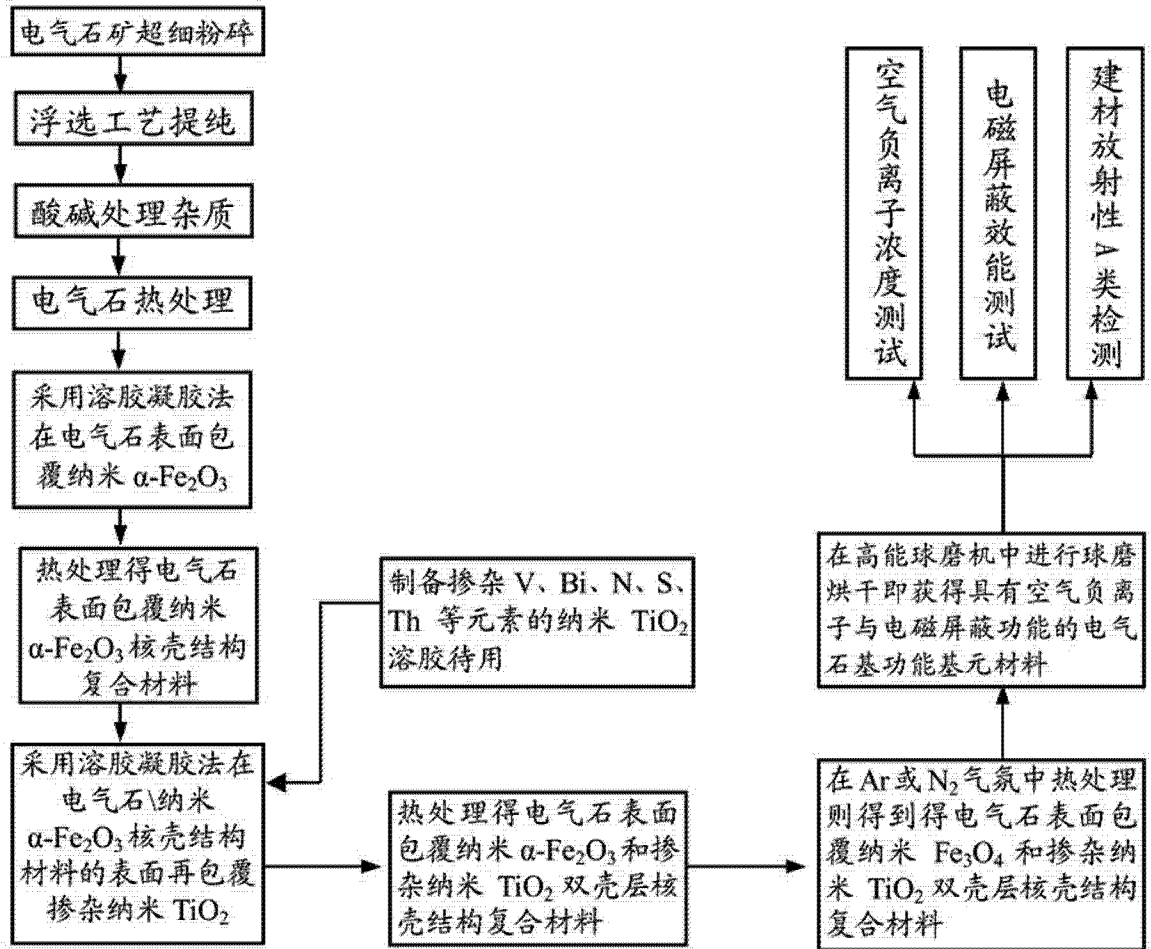


图 1