

引用格式:王奎,付业琦,梁建,等. 磷石膏提取纳米硫酸钙及其对 PEO 纳米纤维阻燃性能的影响[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版),2026,44(3):66-71. [Wang Kui,Fu Yeqi,Liang Jian,et al. Fabrication of nano-CaSO₄ from phosphogypsum;effect on the flame retardancy of PEO nanofibers[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences),2026,44(3):66-71.]

磷石膏提取纳米硫酸钙及其对 PEO 纳米纤维阻燃性能的影响

王 奎¹,付业琦²,梁 建¹,杨 帆¹,严 伟¹

(1. 贵阳学院 材料科学与工程学院,贵州 贵阳 550005; 2. 贵州省地质矿产中心实验室,贵州 贵阳 550018)

摘要:采用水热法,以磷石膏(Phosphogypsum,PG)为原料制备纳米硫酸钙(nano-CaSO₄),研究表面活性剂种类对 nano-CaSO₄ 形貌的影响。通过静电纺丝技术,将 nano-CaSO₄ 和聚氧化乙烯(PEO)混合纺丝制备 PEO 复合纳米纤维,探索 PEO 纳米纤维的最佳纺丝浓度,研究 PEO 复合纳米纤维材料的形貌、热稳定性、阻燃性能。通过扫描电子显微镜(SEM)对 PG、nano-CaSO₄、PEO 纳米纤维、PEO 复合纳米纤维的形貌进行表征,通过热失重分析(TGA)对 PEO 复合纳米纤维材料的热稳定性进行表征,通过差示扫描量热仪(DSC)对 PEO 复合纳米纤维材料的结晶性能进行表征,通过微型量热仪(MCC)对 PEO 复合纳米纤维材料的阻燃性能进行表征。结果显示:不同表面活性剂均可得到 nano-CaSO₄ 颗粒,但 nano-CaSO₄ 的形貌不同;nano-CaSO₄ 的引入可使 PEO 复合纳米纤维材料的热稳定性和阻燃性能提高,结晶度降低;质量分数为 7% 的 nano-CaSO₄ 添加量可使 PEO 复合纳米纤维的残炭量从 1.20% 提高到 7.36%,总热释放量(THR)降低了 32.8%,结晶度降低到 78.7%。

关键词:磷石膏;纳米硫酸钙;PEO 纳米纤维;阻燃性能

中图分类号:TQ177.375 **文献标识码:**A **文章编号:**1004—5570(2026)03—0066—06

DOI:10.16614/j.gznj.zrb.2026.03.007

Fabrication of nano-CaSO₄ from phosphogypsum: Effect on the flame retardancy of PEO nanofibers

Wang Kui¹,Fu Yeqi²,Liang Jian¹,Yang Fan¹,Yan Wei¹

(1. School of Materials Science and Engineerings, Guiyang University, Guiyang, Guizhou 550005, China;

2. Laboratory of Guizhou Geological and Mineral Resources Center, Guiyang, Guizhou 550018, China)

Abstract: Nano-CaSO₄ particles were prepared from phosphogypsum (PG) by a facile yet effective hydrothermal method, and the effects of the types of surfactants were discussed. Furthermore, polyethylene oxide (PEO) composite nanofibers were prepared by combining nano-CaSO₄ and PEO through electrospinning, and the optimal spinning concentration of PEO was studied, and the morphology, thermal stability and flame retardant properties of PEO composite nanofibers were investigated. The morphology of PG, nano-CaSO₄, pure PEO nanofibers, and PEO composite nanofibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM), the thermal performance of PEO composite nanofibers were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), the crystallization performance of PEO composite nanofibers

收稿日期:2025-02-20

基金项目:贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2024]一般523);贵州省地质矿产勘查开发局地质科研项目(黔地矿科合[2024]18号);大学生创新创业训练项目(s2024109760205)

作者简介:王 奎(1990-),男,博士,副教授,研究方向:高分子材料改性,E-mail:lrsyw@163.com.

were characterized by differential scanning calorimeter (DSC), and the flame retardant performance of PEO composite nanofibers were characterized by microcalorimeter test (MCC). Results indicated that nano-CaSO₄ particles with different morphologies were obtained by using different surfactants, and the introduction of nano-CaSO₄ could improve the thermal stability and flame retardant performance of PEO composite nanofiber and reduce the crystallinity, and 7% content of nano-CaSO₄ could increase the residual carbon amount of PEO composite nanofibers from 1.20% to 7.36%, reduce total heat release (THR) by 32.8%, and reduce the crystallinity to 78.7%.

Keywords: phosphogypsum; nano-CaSO₄; PEO nanofibers; flame retardancy

0 引言

磷石膏(Phosphogypsum, PG)是湿法磷酸浸出工艺中产生的副产品,主要应用于建筑行业(如水泥缓凝剂、建筑腻子、砂浆、砖等)^[1-3],因含有害杂质,会导致河流水质恶化、空气污染等生态环境问题。有研究显示,每生产1 t磷酸可产生约5 t PG^[4-5]。随着磷化工的快速发展,全球每年会产生数亿吨PG,而大量的PG综合利用率又较低,其存储或丢弃会导致土地资源被占用^[6-8]。因此,提高PG的综合利用率和实现其高值化利用具有重要意义。

锂离子电池是指以锂离子嵌入化合物为正极材料电池的总称,是一种二次电池(充电电池),在现代生活中有着广泛的应用。目前,随着对锂离子电池能量密度和循环寿命要求的不断提高,其安全性问题也日益受到广泛关注^[9]。Manthiram等^[10]研究显示,锂枝晶的不可控生长、电解质的可燃性及容易泄漏等问题,会让液体电解质表现出严重的安全风险。Lu等^[11]研究显示,固态电解质具有较好的安全性、较高的机械强度及优良的电化学稳定性,在高性能锂离子电池的研究中有着重要的应用前景。PEO具有无毒、醚类基团的负极稳定性较

强、不易与锂盐中的负离子发生反应等特点,是构建复合固态电解质的理想基体材料,已被应用于静电纺丝构筑复合固态电解质研究中^[12-14],然而PEO作为聚合物的基体材料,仍存在离子电导率偏低、电化学稳定窗口较窄、机械强度差等问题,且PEO分子链主要成分是聚醚链段,通过理论计算PEO的氧指数值在17.5%左右(一般认为,氧指数大于27%的物质为阻燃性物质^[15]),属于易燃物,因此提高其阻燃性能可构筑高安全固态电解质。

有研究显示,具有选材广、阻燃效率良好等特点的物理添加阻燃剂,目前已成为制备阻燃复合材料的有效策略^[16-18]。Norouzi等^[19]研究显示,纳米粒子可促进残炭形成和自由基捕获,能有效提高聚合物的热稳定性及阻燃性能。基于此,本研究设计通过水热法,以PG为原料制备纳米硫酸钙(nano-CaSO₄),并探析其对PEO纳米纤维阻燃性能的影响,为高安全、高离子电导率的PEO纳米纤维基固态电解质的构筑提供实验依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

实验所用的试剂、仪器见表1、表2。

表1 实验所用的试剂

Tab. 1 Reagents used in the experiments

试剂名称	分子式	纯度	生产厂家
磷石膏			贵州开磷磷石膏综合利用有限公司
硝酸	HNO ₃	AR	上海国药集团化学试剂有限公司
硫酸	H ₂ SO ₄	AR	上海国药集团化学试剂有限公司
甘油	C ₃ H ₈ O ₃	AR	上海国药集团化学试剂有限公司
乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	AR	上海国药集团化学试剂有限公司
十六烷基三甲基溴化铵	C ₁₉ H ₄₂ BrN	AR	上海麦克林生化科技有限公司
十二烷基苯磺酸钠	C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S	AR	上海麦克林生化科技有限公司
聚乙二醇对辛基苯基醚	C ₃₄ H ₆₂ O ₁₁	AR	上海麦克林生化科技有限公司
聚氧化乙烯	H(C ₂ H ₄) _n OH		上海阿拉丁生化科技有限公司
乙腈	CH ₃ CN	AR	天津市科欧米化学试剂有限公司

表 2 实验所用的仪器

Tab.2 Instruments used in the experiments

仪器名称	型号	生产厂家
扫描电子显微镜	Quanta 250 FEG	美国 FEI 公司(现隶属于赛默飞世尔科技)
热失重分析仪	TG 219 F3	德国 Netzsch 仪器公司
差示扫描量热仪	DSC 214	德国 Netzsch 仪器公司
微型量热仪	DEATAK MCC-3	美国 DEATAK 公司(现隶属于 TA 仪器)
静电纺丝机	HO-1311	北京永康乐业科技发展有限公司

1.2 试样制备

1.2.1 nano-CaSO₄ 的制备

参考文献[20]方法,采用水热法从 PG 中提取 nano-CaSO₄。步骤:1)用乙醇洗涤磷石膏 3~5 次,去除杂质,干燥研磨备用;2)将 60 mL 甘油和 30 mL 乙醇混合在 250 mL 烧杯中,充分搅拌 1 h,直到得到均匀的溶液,然后加入 0.5 g 表面活性剂(CTAB、SDBS、TX-100 中的 1 种),再搅拌 20 min,获得溶液 A;3)将 2 g 的 PG 和 2 mL 硝酸加入到 100 mL 烧杯中,搅拌 10 min,然后加入 2 mL 硫酸,继续搅拌 5 min,获得溶液 B;4)将 A 溶液缓慢加入到 B 溶液中,搅拌 5 min,当溶液混合均匀后移入反应釜,反应釜置于 140 °C 的真空干燥箱中反应 12 h,进一步纯化后,80 °C 干燥 12 h,得到最终产物。添加不同表面活性剂提取的 nano-CaSO₄ 分别表示为 nano-CaSO₄-CTAB、nano-CaSO₄-SDBS、nano-CaSO₄-TX100。

1.2.2 PEO 复合纳米纤维的制备

步骤:1)将 PEO 和 nano-CaSO₄ 溶解在乙腈中制备纺丝前驱液(配方组成见表 3),纺丝前驱液在进行静电纺丝前需静置一段时间,以消除因搅拌溶解时产生的气泡;2)将配制好的纺丝前驱液吸入到 2 mL 注射器中(纺丝喷嘴为钝端的不锈钢针头),采用圆筒接收器收集固化沉积的 PEO 复合纳米纤维。纺丝过程中的给料速度为 0.15 mL·h⁻¹,电压为 14 kV,接收距离为 14 cm。同法制备纯 PEO 纳米纤维。

表 3 PEO 复合纳米纤维的配方组成

Tab.3 The formulations of PEO composite nanofibers

试样编号	PEO/mg	乙腈/mL	nano-CaSO ₄ /mg
1 [#]	120	2	0.0
2 [#]	120	2	1.2
3 [#]	120	2	3.6
4 [#]	120	2	6.0
5 [#]	120	2	8.4

1.3 性能测试及表征

SEM 测试:对样品表面进行喷金处理,分析样品形貌和组成。

TGA 测试:在 N₂ 气氛下以 10 °C·min⁻¹ 的升温

速率从 25 °C 升温至 800 °C。

DSC 测试:在 N₂ 气氛下以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率从 20 °C 升温至 160 °C,恒温 5 min 后,以 10 °C·min⁻¹ 的降温速率降温至 20 °C。

MCC 测试:以 1 °C·s⁻¹ 的升温速率从 25 °C 升温至 900 °C。

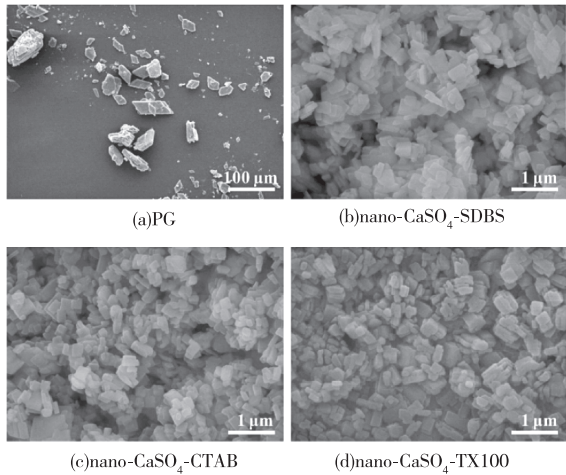
2 结果与分析

2.1 nano-CaSO₄ 的形貌分析

Wang 等^[21] 研究显示,在微乳液滴受限空间中,表面活性剂可通过优先吸附到晶体的特定面来调节晶体生长。本实验采用水热法从 PG 中提取 nano-CaSO₄,通过扫描电镜表征了 PG、nano-CaSO₄ 的形貌(图 1)。由图 1(a)可见,PG 为菱形、不规则、片状结构,表面附着大量的细晶体,PG 的长度和宽度皆大于 20 μm。图 1(b)~图 1(d)为不同表面活性剂条件下制备的 nano-CaSO₄ 的 SEM 图。结果显示:与阴离子表面活性剂 SDBS 制备条件下形成的 nano-CaSO₄ 相比,在阳离子表面活性剂 CTAB 制备条件下形成的 nano-CaSO₄ 具有相对均一尺寸、相对规则立方体结构的优点,且纳米粒子分散性较好;在中性表面活性剂 TX-100 制备条件下形成的 nano-CaSO₄,具有尺寸更小、表面更光滑的立方体结构的优点。可见,在不同类型表面活性剂制备条件下均能形成 nano-CaSO₄,但在 CTAB、TX-100 中形成的 nano-CaSO₄ 具有均一的、单分散的立方体结构。

2.2 纺丝溶液浓度对 PEO 纳米纤维形貌的影响

为探索静电纺丝制备 PEO 纳米纤维的最佳条件,配制了浓度从 30~80 mg·mL⁻¹ 的 PEO 乙腈溶液,结合前期的研究工作^[22],将纺丝电压固定为 14 kV,接收距离固定为 14 cm,给料速率固定为 0.15 mL·h⁻¹。图 2 是不同浓度的 PEO 乙腈溶液的静电纺丝纤维 SEM 图。结果显示:当溶液浓度为 30 mg·mL⁻¹ 时,通过静电纺丝得到的纤维含有大量串珠状结构,且随着溶液浓度的增加(即溶液粘度增加),串珠状结构逐渐减少;当溶液浓度达

图1 PG和nano-CaSO₄的SEM图Fig. 1 SEM images of PG and nano-CaSO₄

到 $50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,串珠状结构已经很少;当溶液浓度达到 $60 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,得到的纤维直径比较均匀且表面十分光滑,当继续增加溶液浓度时,仍可以得到比较光滑的纤维,但纺丝纤维的直径均一性有所降低,可能是溶液粘度过大,射流的扰动和弯曲不稳定,从而导致其裂分不均一。此外,周建华等^[23] 研究显示:高粘度的聚合物溶液在纺丝针头经常出现堵塞现象,导致纺丝过程不稳定。可见,通过静电纺丝技术能成功制备PEO纳米纤维,PEO乙腈溶液的最佳纺丝溶液浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

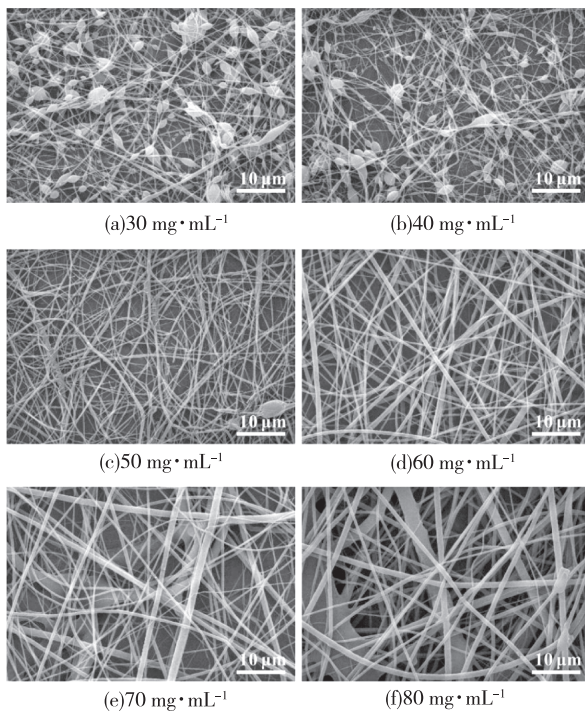
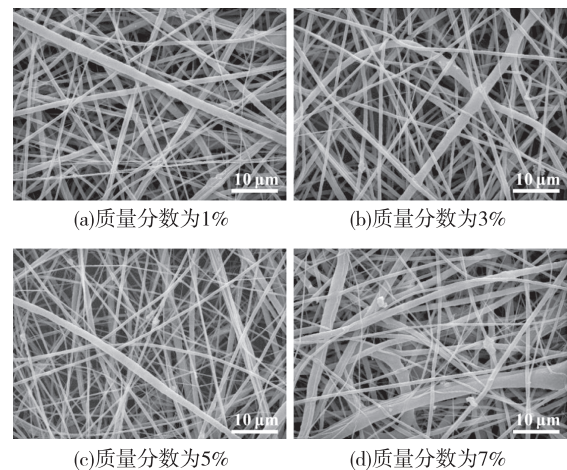


图2 不同纺丝溶液浓度的PEO纳米纤维的SEM图

Fig. 2 SEM images of PEO composite nanofibers from different spinning solution concentrations

2.3 PEO复合纳米纤维的形貌分析

由于 nano-CaSO₄ 颗粒能均匀分散在聚合物基体中形成均匀的纺丝溶液,因此通过调节 nano-CaSO₄ 的添加量,可研究 nano-CaSO₄ 含量对PEO纳米纤维结构形貌、热稳定性、阻燃性能等的影响。图3为PEO复合纳米纤维的SEM照片,由图3可见,将PEO和一定添加量的 nano-CaSO₄ 混合,能成功制备PEO复合纳米纤维。图2中,在纺丝溶液浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,纯PEO纳米纤维表面相对光滑,纤维几乎不发生弯曲且直径相对均匀,而在图3中,当加入 nano-CaSO₄ 后,随着其加入量的增加,PEO复合纳米纤维表面出现了少许珠状结构且部分纤维发生了弯曲,同时纤维直径均匀性有所降低,这可能是 nano-CaSO₄ 加入量的过大致使其与聚合物界面相容性降低,从而导致了纺丝不稳定增加。

图3 不同 nano-CaSO₄ 含量的PEO纳米纤维的SEM图Fig. 3 SEM images of PEO composite nanofibers with different contents of nano-CaSO₄

2.4 PEO复合纳米纤维的热稳定性分析

图4为PEO复合纳米纤维的TG/DTG曲线,表4为对应的数据。结果显示:所有复合纳米纤维在 $360 \sim 430 \text{ }^\circ\text{C}$ 发生了一次降解,复合纳米纤维的降解主要是PEO分子链的降解;纯PEO纳米纤维的初始分解温度 ($T_{5\%}$)、最大分解温度 (T_{max}) 分别为 372.9 、 $410.7 \text{ }^\circ\text{C}$,失重率为 98.80% ,残炭率为 1.20% ;随着 nano-CaSO₄ 含量的增加,复合纳米纤维 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 均有所降低,残炭率逐渐增加,当 nano-CaSO₄ 的质量分数为 7% 时,PEO复合纳米纤维的残炭率为 7.36% 。可见,较低的 $T_{5\%}$ 能在低温下形成保护炭层,且 Nano-CaSO₄ 的加入可以提高PEO复合纳米纤维的热稳定性及残炭量,阻止聚

合物分子链在高温下降解,进而提高复合纳米纤维

热稳定性。

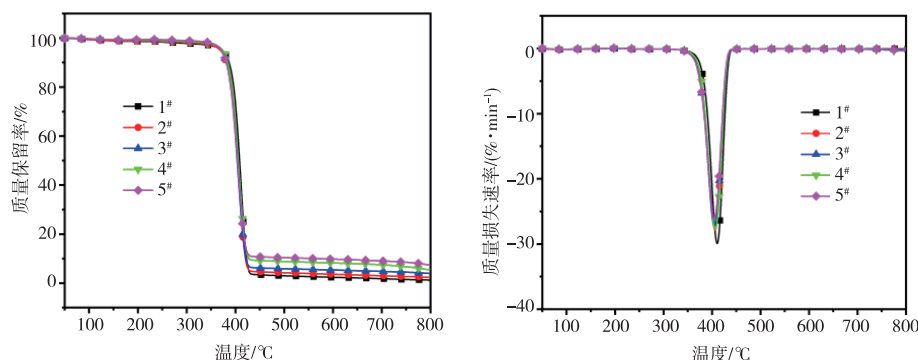


图4 PEO 复合纳米纤维的 TGA 曲线

Fig.4 TGA curves of PEO composite nanofibers

表4 PEO 复合纳米纤维的 TGA 数据

Tab.4 TGA data of PEO composite nanofibers

试样 编号	初始分解温度 $T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	最大分解温度 $T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	残炭量 /%
1 [#]	372.9	410.7	1.20
2 [#]	369.3	406.4	2.32
3 [#]	371.1	405.2	3.89
4 [#]	372.0	406.7	5.40
5 [#]	370.2	404.4	7.36

2.5 PEO 复合纳米纤维的结晶性能分析

图5为PEO复合纳米纤维的DSC曲线,表5为对应的数据。结果显示:所有材料的结晶温度(T_c)为42.5~47.2℃,熔融温度(T_m)在65.0~

69.1℃处出现结晶峰,总体差别不大;纯PEO纳米纤维的熔融焓(ΔH_m)为213.8 J·g⁻¹,随着 nano-CaSO₄ 含量的增加,复合纳米纤维的 ΔH_m 逐渐降低,当 nano-CaSO₄ 的质量分数为7%时,PEO 复合纳米纤维的 ΔH_m 为168.3 J·g⁻¹,降低了21.3%;进一步通过结晶度计算得出,随着 nano-CaSO₄ 含量的增加,复合纳米纤维的结晶度逐渐降低,当 nano-CaSO₄ 的质量分数为7%时,PEO 复合纳米纤维的结晶度为78.7%。可见,nano-CaSO₄ 的加入可以降低PEO的结晶度,较低结晶度可以促进锂离子的运输,有利于高离子电导率固态电解质的构筑。

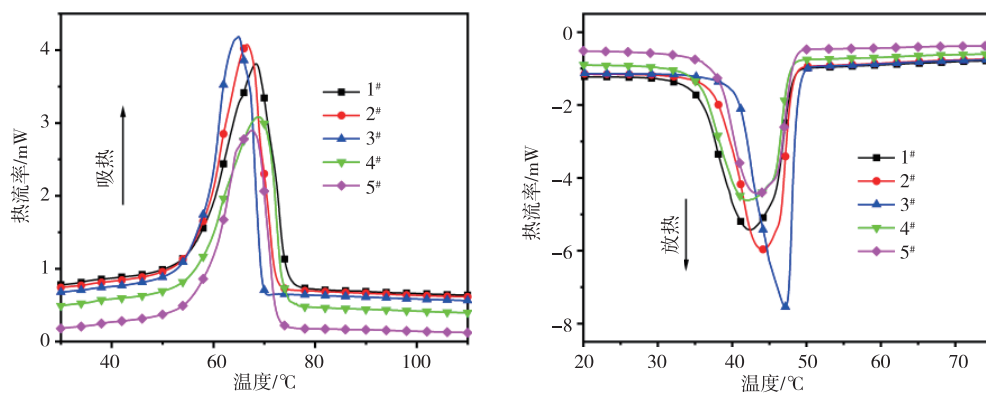


图5 PEO 复合纳米纤维的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of PEO composite nanofibers

表5 PEO 复合纳米纤维的 DSC 数据

Tab.5 DSC data of PEO composite nanofibers

试样 编号	T_c /°C	T_m /°C	ΔH_m /(J·g ⁻¹)	X_c /%
1 [#]	42.5	68.4	213.8	100.0
2 [#]	44.1	66.6	192.1	89.9
3 [#]	47.2	65.0	190.1	88.9
4 [#]	42.2	69.1	186.3	87.1
5 [#]	43.5	67.6	168.3	78.7

2.6 PEO 复合纳米纤维的阻燃性能分析

图6为PEO复合纳米纤维的热释放速率(HRR)曲线,表6为对应的数据。结果显示:除4[#]样品外,PEO复合纳米纤维的热释放速率峰值(pHRR)均在1100 W·g⁻¹左右,nano-CaSO₄ 的加入对复合纳米纤维的 pHRR 影响不大;纯PEO纳米纤维的总热释放量(THR)为215.5 kJ·g⁻¹,达到 pHRR 时的温度为402.7℃、时间为360.0 s;引入

nano-CaSO₄后,PEO复合纳米纤维的THR、温度、T整体均低于纯PEO纳米纤维,且随着nano-CaSO₄含量的增加,呈现逐渐减小的趋势。其中5#样品的THR最小,相对1#降低了32.8%。此外,温度的逐渐下降,也表明PEO复合纳米纤维的阻燃性能逐渐提高。在燃烧过程中,无机填料nano-CaSO₄的引入有利于在PEO基体表面形成一个连续且稳定的炭层,从而阻碍氧气和热量的交换,提高材料的阻燃性能。

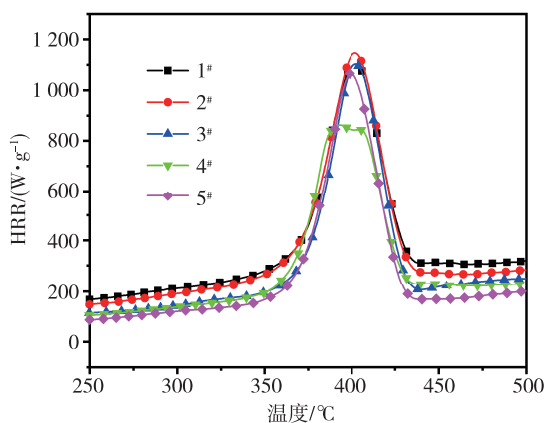


图6 PEO复合纳米纤维的HRR曲线

Fig. 6 HRR curves of PEO composite nanofibers

表6 PEO复合纳米纤维的HRR数据

Tab. 6 HRR data of PEO composite nanofibers

试样 编号	pHRR /(W·g ⁻¹)	THR /(kJ·g ⁻¹)	温度 /°C	时间 /s
1#	1 103	215.5	402.7	360.0
2#	1 147	199.5	401.8	344.5
3#	1 102	173.2	402.4	322.0
4#	862	157.7	393.3	338.0
5#	1 066	144.9	399.4	294.0

3 结论

1)通过水热法,以PG为原料成功制备了nano-CaSO₄。此外,在不同类型表面活性剂制备条件下均能形成nano-CaSO₄,但在CTAB、TX-100中形成的nano-CaSO₄具有较均一的、单分散的立方体结构。

2)在纺丝过程中,当纺丝溶液浓度较低时,串珠结构较多,当纺丝溶液浓度较高时,纺丝纤维的直径均一性有所降低,PEO的最佳纺丝溶液浓度为60 mg·mL⁻¹。此外,nano-CaSO₄与PEO基体具有较好的相容性,可制备不同nano-CaSO₄含量的

PEO复合纳米纤维,nano-CaSO₄的加入对复合纳米纤维形貌的影响不大。

3)一定量的nano-CaSO₄可使PEO复合纳米纤维材料的热稳定性和阻燃性能提高,结晶度降低,质量分数为7%的nano-CaSO₄添加量可使PEO复合纳米纤维的残炭量从1.20%提高到7.36%,THR降低32.8%,结晶度降低到78.7%。

参考文献:

- [1] 周武,李杨,冯伟光,等. 磷石膏的综合利用及其在建筑材料领域的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报,2024,43(2):534-542.
- [2] 严超,彭秋桂,朱森,等. 磷石膏综合利用及除杂方法综述[J]. 磷肥与复肥,2023,38(2):27-33.
- [3] Murali G, Azab M. Recent research in utilization of phosphogypsum as building materials: review [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25:960-987.
- [4] Rashad A M. Phosphogypsum as a construction material [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 166:732-743.
- [5] 张峻,解维冈,董雄波,等. 磷石膏材料化综合利用研究进展[J]. 材料导报,2023,37(16):167-178.
- [6] Fatima A, Abdellatif E, abdelmaula A, et al. Exploring the potential reuse of PG: a waste or a resource? [J]. The Science of the Total Environment, 2024, 908:168196.
- [7] Qi Jing, Zhu Hua, Zhou Ping, et al. Application of phosphogypsum in soilization: a review [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2023, 20(9): 10449-10464.
- [8] Qin Xiantao, Cao Yihu, Guan Haowei, et al. Resource utilization and development of phosphogypsum-based materials in civil engineering [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 387:135858.
- [9] Xu Kang. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11503-11618.
- [10] Manthiram Arumugam, Yu Xingwen, Wang Shaofei. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(45):294-303.
- [11] Lu Xiao, Wang Yumei, Xu Xiaoyu, et al. Polymer-based solid-state electrolytes for high-energy-density lithium-ion batteries: review [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(38):2301746.
- [12] 孙宗杰,丁书江. PEO基聚合物电解质在锂离子电池中的研究进展[J]. 科学通报,2018,63(22):2280-2295.
- [13] 陈龙,池上森,董源,等. 全固态锂电池关键材料:固态电解质研究进展[J]. 硅酸盐学报,2018,46(1):21-34.

(下转第86页)