



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102627312 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 08

(21) 申请号 201210103631. 7

(22) 申请日 2012. 04. 10

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 郭守武 杨彦强 吴海霞 杨永强

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 蒋亮珠

(51) Int. Cl.

C01G 9/02 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

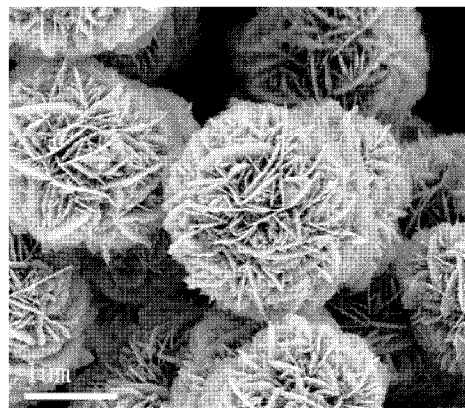
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法,该方法包括以下步骤:(1) 溶液的配制:将可溶性锌盐配制成水溶液,将可溶性碱配制成水溶液;(2) 溶液混合:在室温下,可溶性锌盐水溶液与可溶性碱水溶液按照体积比为 1 : 10 ~ 10 : 1 混合,将可溶性锌盐的水溶液缓慢倒入可溶性碱的水溶液中,伴随搅拌,得到澄清液;(3) 产物制备:将弱酸溶液倒入步骤 (2) 所得的澄清液中,弱酸溶液与澄清液的体积比为 1 : 10 ~ 10 : 1,伴随搅拌,得到含有大量产物的浑浊液,用去离子水和无水乙醇反复洗涤,并在烘箱中干燥得到最终产品。与现有技术相比,本发明可在室温条件下快速简便制备产物,并且产率高,成本低,环境友好,原料可选择范围广泛,有利于工业化生产。



1. 一种具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 溶液的配制:将可溶性锌盐配制成锌离子摩尔浓度为 $0.01 \sim 0.5\text{mol/L}$ 的水溶液,将可溶性碱配制成氢氧根离子摩尔浓度为 $0.1 \sim 5\text{mol/L}$ 的水溶液;

(2) 溶液混合:在室温下,可溶性锌盐水溶液与可溶性碱水溶液按照体积比为 $1:10 \sim 10:1$ 混合,将可溶性锌盐的水溶液缓慢倒入可溶性碱的水溶液中,伴随搅拌,得到澄清液;

(3) 产物制备:将弱酸溶液倒入步骤(2)所得的澄清液中,弱酸溶液与澄清液的体积比为 $1:10 \sim 10:1$,伴随搅拌,得到含有大量产物的浑浊液,用去离子水 and 无水乙醇反复洗涤,并在烘箱中干燥得到最终产品。

2. 根据权利要求1所述的一种具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法,其特征在于,所述的可溶性锌盐可以是醋酸锌、硫酸锌、硝酸锌或氯化锌的一种或者任意组合的几种混合物,或者为上述锌盐的水合物的一种,或者为任意一种或几种锌盐与任意一种或几种锌盐水合物的混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法,其特征在于,所述的可溶性碱是氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或者两种的混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法,其特征在于,所述的室温的温度是指 $0 \sim 37^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法,其特征在于,所述的弱酸溶液的浓度范围在 $0.025\text{g/mL} \sim 0.1\text{g/mL}$ 之间;弱酸是指戊二酸、油酸、甲苯-4-磺酸、草酸、一水合柠檬酸、硼酸、甘氨酸中的一种或几种。

6. 根据权利要求5所述的一种具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法,其特征在于,所述的弱酸为油酸时,采用无水乙醇溶解,且油酸和无水乙醇是按照体积比 $1:10 \sim 10:1$ 的范围内进行混合。

7. 根据权利要求1所述的一种具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法,其特征在于,所述的烘箱的温度为 $40 \sim 200^\circ\text{C}$,在烘箱中干燥的时间为 $2 \sim 48\text{h}$ 。

一种具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化物半导体材料的制备方法,具体是一种具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法。

背景技术

[0002] 氧化锌作为一种禁带宽度为 3.37eV 的宽禁带半导体材料,无毒,原料廉价易得,它具有优异的压电、光电及介电特性。其中纳米氧化锌在气敏、光催化、抗菌及光电材料等领域有着广泛的应用,但是其纳米级的尺寸范围,给回收带来了困难,不利于循环使用,由此希望找到一种既能保持纳米材料大部分性质,又利于循环利用的氧化锌产品。

[0003] ZnO 纳米片是一种易得到的纳米结构,在这种存在形式下,ZnO 具有较大的表面积以及非常好的光化学活性。但是,在这种情况下,固液分离是非常困难的。此外,ZnO 低的水力传导性,使得纳米 ZnO 粉末材料不能直接在工程应用,必须将粉末材料加工成某种形状之后(一般是颗粒状)才能用于滤层吸附法等工业水处理过程中。但是传统的成型过程往往是以牺牲 ZnO 的比表面积及催化活性为代价的。因此如果能够合成出一种具有多尺度结构的氧化锌微球,即微结构为纳米级,而整体又是微米或者毫米级的材料,将有可能解决上述问题。目前,对于这种特殊结构氧化锌微米球的制备只有少量的报道。如中国专利(CN101249979B)报道了一种刺球状氧化锌的水浴制备方法,该水浴合成法需要超声活化处理,溶液需要加水稀释,水浴温度要达到沸点且需搅拌,因此过程较为复杂,工程化放大不易;文献(Journal of Crystal Growth 282(2005)165-172)报道了类似的 ZnO 纳米结构,该方法采用无水乙醇为媒介的溶剂热法,溶剂温度 190℃;中国专利(CN102249286A)报道了一种氧化锌微米球的常压水浴制备方法,经过混合后的溶液需要在 70℃ 的水浴中保温 10~24 个小时,所得微米球只有表面有片层结构,延伸性有限,不能最大化其比表面积;此外中国专利(CN102303896A)报道了一种空心花型微米结构氧化锌的制备方法,该方法需要将混合溶液搅拌 0.1~2h,40℃ 到 60℃ 预热后,还需要在 60℃~200℃ 下反应 1~48h。以上方法虽能制备出较符合条件的氧化锌微米球,然而上述方法存在以下缺点:制备缓慢,工艺较复杂,由此带来的影响就是费时,制备的高成本,如果走上产业化的道路,就与国家所倡导的绿色环保经济战略相违背。

发明内容

[0004] 本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种快速简便、耗能小、仪器设备简单、产率高、重复性好、易于工业化生产的具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:一种具有纳米花状微结构的氧化锌微球的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

[0006] (1) 溶液的配制:将可溶性锌盐配制成锌离子摩尔浓度为 0.01~0.5mol/L 的水溶液,将可溶性碱配制成氢氧根离子摩尔浓度为 0.1~5mol/L 的水溶液;

[0007] (2) 溶液混合 : 在室温下, 可溶性锌盐水溶液与可溶性碱水溶液按照体积比为 1 : 10 ~ 10 : 1, 将可溶性锌盐的水溶液缓慢倒入可溶性碱的水溶液中, 伴随搅拌, 得到澄清液 ;

[0008] (3) 产物制备 : 将弱酸溶液快速倒入步骤 (2) 所得的澄清液中, 弱酸溶液与澄清液的体积比为 1 : 10 ~ 10 : 1, 伴随搅拌, 得到含有大量产物的浑浊液, 用去离子水和无水乙醇反复洗涤, 并在烘箱中干燥得到最终产品。

[0009] 所述的可溶性锌盐可以是醋酸锌、硫酸锌、硝酸锌或氯化锌的一种或者任意组合的几种混合物, 或者为上述锌盐的水合物的一种, 或者为任意一种或几种锌盐与任意一种或几种锌盐水合物的混合物。

[0010] 所述的可溶性碱是氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或者两种的混和物。

[0011] 所述的室温的温度是指 0 ~ 37℃。

[0012] 所述的弱酸溶液是指酸的浓度范围在 0.025g/mL ~ 0.1g/mL 之间 ; 弱酸是指戊二酸、油酸、甲苯 -4- 磺酸、草酸、一水合柠檬酸、硼酸、甘氨酸中的一种或几种。

[0013] 所述的弱酸为油酸时, 采用无水乙醇溶解, 且油酸和无水乙醇是按照体积比 1 : 10 ~ 10 : 1 的范围内进行混合。

[0014] 所述的烘箱的温度为 40 ~ 200℃, 在烘箱中干燥的时间为 2 ~ 48h。

[0015] 与现有技术相比, 本发明以可溶性锌盐为锌源, 以碱和弱酸为辅料, 分别配制成一定浓度的溶液后, 将锌盐水溶液与碱溶液按一定体积比混合得到澄清溶液, 利用一定浓度范围的弱酸溶液改变体系平衡, 快速简便得到具有纳米花状微结构的氧化锌微球产物。无需超声活化、额外预热, 且该方法快速简便, 生产周期短, 无需昂贵的设备投入, 无污染, 绿色环保, 后处理方便, 只需使用弱酸, 可选择的范围广泛。反应环境温和, 更便于工业化生产。

附图说明

[0016] 图 1 使用硼酸制得氧化锌微米球的 SEM 图 ;

[0017] 图 2 使用油酸制得氧化锌微米球的 SEM 图 ;

[0018] 图 3 使用硝酸锌制得氧化锌微米球的 SEM 图 ;

[0019] 图 4 使用油酸制得氧化锌微米球的 TEM 图 ;

[0020] 图 5 使用油酸制得氧化锌微米球的 XRD 图。

具体实施方式

[0021] 下面对本发明的实施例作详细说明 : 本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施, 给出了详细的实施方式和具体的操作过程, 但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0022] 实施例 1

[0023] 在室温下, 将 1g 硼酸溶于 20mL 去离子水中, 配制锌离子摩尔浓度 0.5mol/L 的醋酸锌水溶液 15mL, 摩尔浓度 5mol/L 的氢氧化钠溶液 10mL, 然后伴随着玻璃棒搅拌, 缓慢将 15mL 锌盐水溶液倒入氢氧化钠溶液中, 将得到澄清的水溶液。接着将 20mL 硼酸溶液快速倒入得到的澄清液中, 静止得到白色的沉淀。将沉淀离心清洗, 放入烘箱温度为 80℃, 时间为

4h 烘干,即可得到由纳米片构建的氧化锌微球,其 SEM 图如图 1 所示。

[0024] 实施例 2

[0025] 在室温下,将 5ml 油酸溶于 15mL 无水乙醇中,配制锌离子摩尔浓度 0.5mol/L 的醋酸锌水溶液 15mL,摩尔浓度 5mol/L 的氢氧化钠溶液 10mL,然后伴随着玻璃棒搅拌,缓慢将 15mL 锌盐水溶液倒入氢氧化钠溶液中,将得到澄清的水溶液。接着将 20mL 油酸无水乙醇混合溶液快速倒入得到的澄清液中,静止得到白色的沉淀。将沉淀离心清洗,放入烘箱中温度为 90℃,时间为 3.5h,即可得到由纳米片构建的氧化锌微球,其 SEM 图如图 2 所示,其 TEM 图如图 4 所示,XRD 图如图 5 所示。

[0026] 实施例 3

[0027] 在室温下,将 1g 硼酸溶于 20mL 去离子水中,配制锌离子摩尔浓度 0.5mol/L 的硝酸锌水溶液 15mL,摩尔浓度 5mol/L 的氢氧化钠溶液 10mL,然后伴随着玻璃棒搅拌,缓慢将 15mL 锌盐水溶液倒入氢氧化钠溶液中,将得到澄清的水溶液。接着将 20mL 硼酸溶液快速倒入得到的澄清液中,静止得到白色的沉淀。将沉淀离心清洗,放入烘箱中温度为 70℃,时间为 5h,即可得到由纳米片构建的氧化锌微球,其 SEM 图如图 3。

[0028] 实施例 4

[0029] 在 0℃ 下,将 10ml 油酸溶于 100mL 无水乙醇中,配制锌离子摩尔浓度 0.01mol/L 的硫酸锌水溶液 10mL,摩尔浓度 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液 30mL,然后伴随着玻璃棒搅拌,缓慢将 10mL 锌盐水溶液倒入 30mL 氢氧化钾溶液中,将得到澄清的水溶液。接着将 110mL 油酸无水乙醇混合溶液快速倒入得到的澄清液中,静止得到白色的沉淀。将沉淀离心清洗,放入烘箱中温度为 40℃,时间为 48h,即可得到由纳米片构建的氧化锌微球。

[0030] 实施例 5

[0031] 在室温 37℃ 下,将 100ml 油酸溶于 20mL 无水乙醇中,配制锌离子摩尔浓度 0.5mol/L 的氯化锌与醋酸锌混合水溶液 30mL,摩尔浓度 5mol/L 的氢氧化钾溶液 10mL,然后伴随着玻璃棒搅拌,缓慢将 30mL 锌盐水溶液倒入 10mL 氢氧化钾溶液中,将得到澄清的水溶液。接着将 120mL 油酸无水乙醇混合溶液快速倒入得到的澄清液中,静止得到白色的沉淀。将沉淀离心清洗,放入烘箱中温度为 200℃,时间为 2h,即可得到由纳米片构建的氧化锌微球。

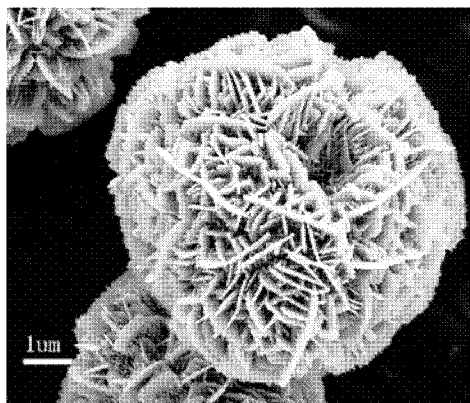


图 1

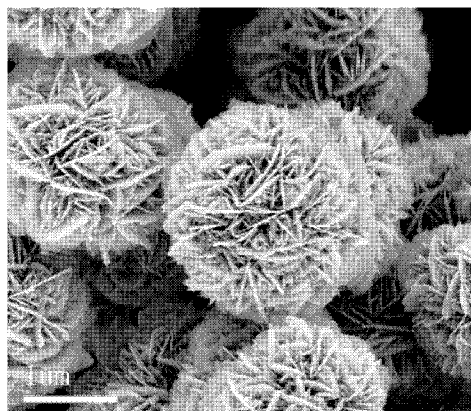


图 2

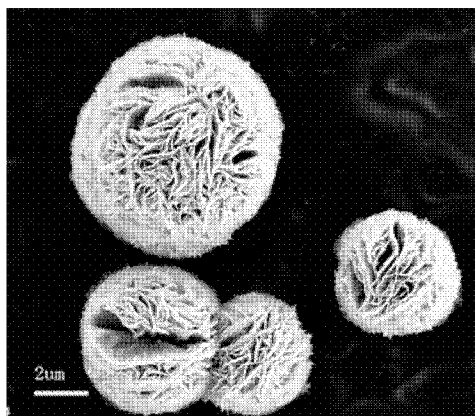


图 3

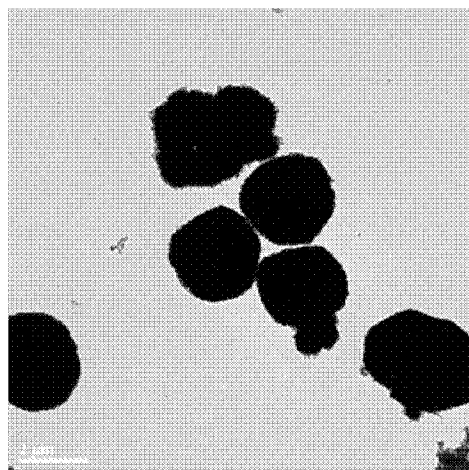


图 4

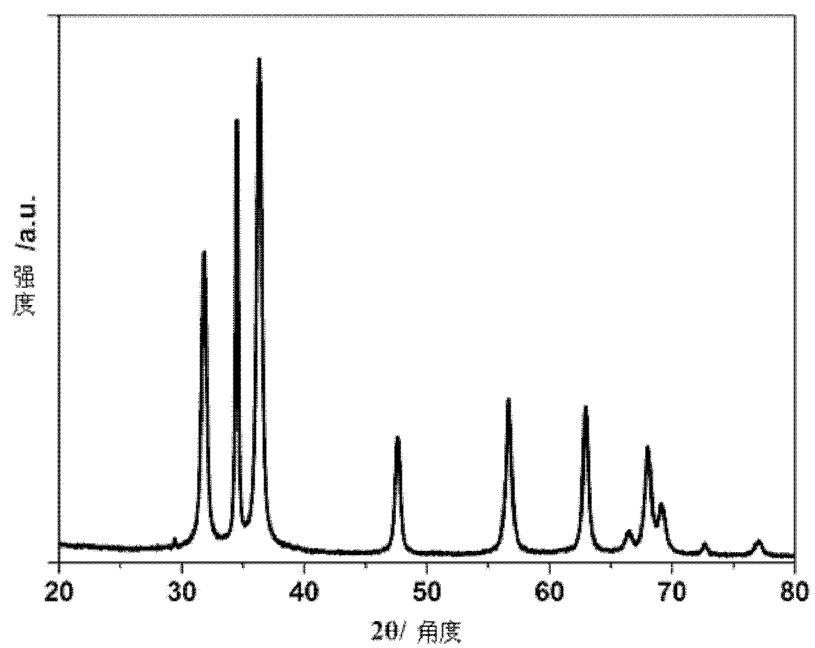


图 5