



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102659169 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201210128568. 2

(22) 申请日 2012. 04. 27

(73) 专利权人 哈尔滨理工大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府  
路 52 号

(72) 发明人 郭二军 张建交 王丽萍 姜文勇  
岳红彦

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事  
务所 23109

代理人 韩未洙

(51) Int. Cl.

C01G 9/02 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

审查员 胡静

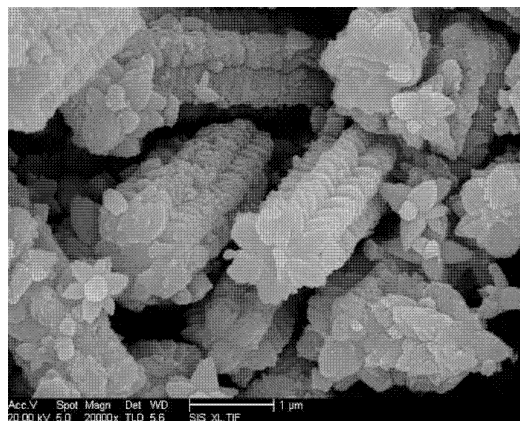
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

### (54) 发明名称

制备氧化锌微纳米齿形棒及氧化锌微纳米松塔的方法

### (57) 摘要

制备氧化锌微纳米齿形棒及氧化锌微纳米松塔的方法,它涉及一种微纳米氧化锌的制备方法。本发明提出了一种通过简单的低温水热合成工艺制备新形貌的 ZnO 微纳米材料的方法。本方法如下:将六水合硝酸锌水溶液滴加到六亚甲基四胺水溶液中,再滴加氢氧化钠水溶液,搅拌,然后倒入反应釜中保温,稀释,分离,然后将离心后的白色沉淀物烘干,研磨均匀,即得。本发明的微纳米翅形棒的平均直径为  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ , 长度为  $5 \sim 6 \mu\text{m}$ , 微纳米松塔的平均直径为  $1.5 \mu\text{m}$ , 平均长度为  $2 \mu\text{m}$ , 结晶纯正、形貌均匀一致、尺寸接近,可用于光催化、气敏传感器、湿敏传感器、压敏电阻、透明电极领域。



1. 制备氧化锌微纳米齿形棒的方法,其特征在于制备氧化锌微纳米齿形棒的方法如下:

步骤一:将 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六水合硝酸锌水溶液缓慢滴加到 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六亚甲基四胺水溶液中,边滴加边搅拌,然后再滴加 25ml 浓度为 1.5mol/L 的氢氧化钠水溶液,得到混合溶液;

步骤二:将混合溶液在磁力搅拌器上以 300rpm 的转速搅拌 3 ~ 5min,得到透明的澄清溶液;

步骤三:将澄清溶液倒入内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,再将反应釜置于 120℃ 的真空干燥箱内,保温 14 ~ 18h,然后取出反应釜在室温下空冷 1 小时,取出澄清溶液,按照澄清溶液与蒸馏水为 1 : 40 的体积比加入蒸馏水稀释,静置 12h,得稀释液;

步骤四:将稀释液以 3000rpm 的转速进行离心分离 10 ~ 15 分钟,然后将离心后的白色沉淀物在 75℃ 的条件下烘干 6 ~ 8h,研磨均匀,即得氧化锌微纳米齿形棒。

2. 根据权利要求 1 所述制备氧化锌微纳米齿形棒的方法,其特征在于步骤三中的保温时间为 15h。

3. 根据权利要求 1 所述制备氧化锌微纳米齿形棒的方法,其特征在于步骤三中的保温时间为 16h。

4. 根据权利要求 1 所述制备氧化锌微纳米齿形棒的方法,其特征在于步骤三中的保温时间为 17h。

5. 根据权利要求 1 所述制备氧化锌微纳米齿形棒的方法,其特征在于步骤三中的保温时间为 18h。

6. 制备氧化锌微纳米松塔的方法,其特征在于制备氧化锌微纳米松塔的方法如下:

步骤一:将 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六水合硝酸锌水溶液缓慢滴加到 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六亚甲基四胺水溶液中,边滴加边搅拌,然后再滴加 25ml 浓度为 1.5mol/L 的氢氧化钠水溶液,得到混合溶液;

步骤二:将混合溶液在磁力搅拌器上以 300rpm 的转速搅拌 3 ~ 5min,得到透明的澄清溶液;

步骤三:将澄清溶液倒入内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,再将反应釜置于 120℃ 的真空干燥箱内,保温 36 ~ 42h,然后取出反应釜在室温下空冷 1 小时,取出澄清溶液,按照澄清溶液与蒸馏水为 1 : 40 的体积比加入蒸馏水稀释,静置 12h,得稀释液;

步骤四:将稀释液以 3000rpm 的转速进行离心分离 10 ~ 15 分钟,然后将离心后的白色沉淀物在 75℃ 的条件下烘干 6 ~ 8h,研磨均匀,即得氧化锌微纳米松塔。

7. 根据权利要求 6 所述制备氧化锌微纳米松塔的方法,其特征在于步骤三中的保温时间为 37h。

8. 根据权利要求 6 所述制备氧化锌微纳米松塔的方法,其特征在于步骤三中的保温时间为 38h。

9. 根据权利要求 6 所述制备氧化锌微纳米松塔的方法,其特征在于步骤三中的保温时间为 39h。

10. 根据权利要求 6 所述制备氧化锌微纳米松塔的方法,其特征在于步骤三中的保温时间为 40h。

## 制备氧化锌微纳米齿形棒及氧化锌微纳米松塔的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种微纳米氧化锌的制备方法。

### 背景技术

[0002] 微纳米材料的结构和形貌对微纳米材料的性能和应用有很大的影响。制备出特定结构的微纳米材料对于开发微纳米材料性能的新领域有着重要的学术意义及应用价值。在众多的微纳米材料中,氧化锌的微纳米结构受到了广泛的关注。微纳米结构的氧化锌由于具有较大比表面积和良好的磁、光、电性能而备受重视,有望应用于光催化、气敏传感器、湿敏传感器、压敏电阻、透明电极等众多领域,具有广阔的应用前景。

[0003] 目前氧化锌微纳米结构的制备方法主要有化学气相沉积、热蒸发法、分子束外延法、溶胶凝胶法、电化学沉积法等。但是已报道的上述众多方法存在有设备复杂、成本高、反应温度高、产物收率低等缺点。因此研究出制备廉价、操作简单、产物形貌稳定可控的氧化锌微纳米级制备方法具有重要的科学意义。

### 发明内容

[0004] 本发明解决了现有制备氧化锌微纳米结构的制备方法设备复杂、成本高、反应温度高的技术问题,提供了一种制备氧化锌微纳米齿形棒及氧化锌微纳米松塔的方法。

[0005] 制备氧化锌微纳米齿形棒的方法如下:

[0006] 步骤一:将 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六水合硝酸锌水溶液缓慢滴加到 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六亚甲基四胺水溶液中,边滴加边搅拌,然后再滴加 25ml 浓度为 1.5mol/L 的氢氧化钠水溶液,得到混合溶液;

[0007] 步骤二:将混合溶液在磁力搅拌器上以 300rpm 的转速搅拌 3 ~ 5min,得到透明的澄清溶液;

[0008] 步骤三:将澄清溶液倒入内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,再将反应釜置于 120℃ 的真空干燥箱内,保温 14 ~ 18h,然后取出反应釜在室温下空冷 1 小时,取出澄清溶液,按照澄清溶液与蒸馏水为 1 : 40 的体积比加入蒸馏水稀释,静置 12h,得稀释液;

[0009] 步骤四:将稀释液以 3000rpm 的转速进行离心分离 10 ~ 15 分钟,然后将离心后的白色沉淀物在 75℃ 的条件下烘干 6 ~ 8h,研磨均匀,即得氧化锌微纳米齿形棒。

[0010] 制备氧化锌微纳米松塔的方法如下:

[0011] 步骤一:将 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六水合硝酸锌水溶液缓慢滴加到 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六亚甲基四胺水溶液中,边滴加边搅拌,然后再滴加 25ml 浓度为 1.5mol/L 的氢氧化钠水溶液,得到混合溶液;

[0012] 步骤二:将混合溶液在磁力搅拌器上以 300rpm 的转速搅拌 3 ~ 5min,得到透明的澄清溶液;

[0013] 步骤三:将澄清溶液倒入内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,再将反应釜置于 120℃ 的真空干燥箱内,保温 36 ~ 42h,然后取出反应釜在室温下空冷 1 小时,取出澄清溶

液,按照澄清溶液与蒸馏水为 1 : 40 的体积比加入蒸馏水稀释,静置 12h,得稀释液;

[0014] 步骤四:将稀释液以 3000rpm 的转速进行离心分离 10 ~ 15 分钟,然后将离心后的白色沉淀物在 75℃的条件下烘干 6 ~ 8h,研磨均匀,即得氧化锌微纳米松塔。

[0015] 本发明采用绿色环保、节能廉价的水热工艺、应用常规的化学原料,制备出特殊形貌的氧化锌微纳米级齿形棒及微纳米级松塔形貌,制备出的纳米级齿形棒及微纳米级松塔具有结晶纯正、形貌均匀一致、尺寸接近的优点,其中微纳米齿形棒的平均直径为 1 ~ 2  $\mu\text{m}$ ,长度为 5 ~ 6  $\mu\text{m}$ ,微纳米松塔的平均直径为 1.5  $\mu\text{m}$ ,平均长度为 1 ~ 2  $\mu\text{m}$ 。两种氧化锌微纳米形貌均具有良好的紫外光致发光特性及良好的气敏性能,本方法具有操作简单、制备条件温和、再现性好、产物形貌均匀的特点。

[0016] 本发明制备的氧化锌微纳米级齿形棒及微纳米级松塔可用于光催化、气敏传感器、湿敏传感器、压敏电阻、透明电极等众多领域。

### 附图说明

[0017] 图 1 是具体实施方式十实验一所得氧化锌微纳米齿形棒的低倍扫描电镜图像;图 2 是具体实施方式十实验一所得氧化锌微纳米齿形棒的高倍扫描电镜图像;图 3 是具体实施方式十实验一所得氧化锌微纳米齿形棒的 X 射线衍射图;图 4 是具体实施方式十实验二所得氧化锌微纳米松塔的低倍扫描电镜图像;图 5 是具体实施方式十实验二所得氧化锌微纳米松塔的高倍扫描电镜图像;图 6 是具体实施方式十实验二所得氧化锌微纳米松塔的 X 射线衍射图。

### 具体实施方式

[0018] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0019] 具体实施方式一:本实施方式制备氧化锌微纳米齿形棒的方法如下:

[0020] 步骤一:将 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六水合硝酸锌水溶液缓慢滴加到 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六亚甲基四胺水溶液中,边滴加边搅拌,然后再滴加 25ml 浓度为 1.5mol/L 的氢氧化钠水溶液,得到混合溶液;

[0021] 步骤二:将混合溶液在磁力搅拌器上以 300rpm 的转速搅拌 3 ~ 5min,得到透明的澄清溶液;

[0022] 步骤三:将澄清溶液倒入内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,再将反应釜置于 120℃的真空干燥箱内,保温 14 ~ 18h,然后取出反应釜在室温下空冷 1 小时,取出澄清溶液,按照澄清溶液与蒸馏水为 1 : 40 的体积比加入蒸馏水稀释,静置 12h,得稀释液;

[0023] 步骤四:将稀释液以 3000rpm 的转速进行离心分离 10 ~ 15 分钟,然后将离心后的白色沉淀物在 75℃的条件下烘干 6 ~ 8h,研磨均匀,即得氧化锌微纳米齿形棒。

[0024] 本实施方式制备的氧化锌微纳米齿形棒的平均直径为 1 ~ 2  $\mu\text{m}$ ,长度为 5 ~ 6  $\mu\text{m}$ 。

[0025] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤三中的保温时间为 15h。其它与具体实施方式一相同。

[0026] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤三中的保温时间为

16h。其它与具体实施方式一相同。

[0027] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤三中的保温时间为17h。其它与具体实施方式一相同。

[0028] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤三中的保温时间为18h。其它与具体实施方式一相同。

[0029] 具体实施方式六：本实施方式制备氧化锌微纳米松塔的方法如下：

[0030] 步骤一：将25ml浓度为0.06mol/L的六水合硝酸锌水溶液缓慢滴加到25ml浓度为0.06mol/L的六亚甲基四胺水溶液中，边滴加边搅拌，然后再滴加25ml浓度为1.5mol/L的氢氧化钠水溶液，得到混合溶液；

[0031] 步骤二：将混合溶液在磁力搅拌器上以300rpm的转速搅拌3~5min，得到透明的澄清溶液；

[0032] 步骤三：将澄清溶液倒入内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中，再将反应釜置于120℃的真空干燥箱内，保温36~42h，然后取出反应釜在室温下空冷1小时，取出澄清溶液，按照澄清溶液与蒸馏水为1：40的体积比加入蒸馏水稀释，静置12h，得稀释液；

[0033] 步骤四：将稀释液以3000rpm的转速进行离心分离10~15分钟，然后将离心后的白色沉淀物在75℃的条件下烘干6~8h，研磨均匀，即得氧化锌微纳米松塔。

[0034] 实施方式制备的氧化锌微纳米松塔的平均直径为1.5μm，平均长度为2μm。

[0035] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式六不同的是步骤三中的保温时间为37h。其它与具体实施方式六相同。

[0036] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式六不同的是步骤三中的保温时间为38h。其它与具体实施方式六相同。

[0037] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式六不同的是步骤三中的保温时间为39h。其它与具体实施方式六相同。

[0038] 具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式六不同的是步骤三中的保温时间为40h。其它与具体实施方式六相同。

[0039] 本实施方式采用下述实验验证本发明的效果：

[0040] 实验一：

[0041] 制备氧化锌微纳米齿形棒的方法如下：

[0042] 步骤一：将25ml浓度为0.06mol/L的六水合硝酸锌水溶液缓慢（约每分钟5毫升）滴加到25ml浓度为0.06mol/L的六亚甲基四胺水溶液中，边滴加边搅拌，然后再滴加25ml浓度为1.5mol/L的氢氧化钠水溶液，得到混合溶液；

[0043] 步骤二：将混合溶液在磁力搅拌器上以300rpm的转速搅拌5min，得到透明的澄清溶液；

[0044] 步骤三：将澄清溶液倒入内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中，再将反应釜置于120℃的真空干燥箱内，保温14h，然后取出反应釜在室温下空冷1小时，取出澄清溶液，按照澄清溶液与蒸馏水为1：40的体积比加入蒸馏水稀释，静置12h，得稀释液；

[0045] 步骤四：将稀释液以3000rpm的转速进行离心分离10分钟，然后将离心后的白色沉淀物在75℃的条件下烘干8h，研磨均匀，即得氧化锌微纳米齿形棒。

[0046] 实验二：

[0047] 制备氧化锌微纳米松塔的方法如下：

[0048] 步骤一：将 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六水合硝酸锌水溶液缓慢滴加到 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六亚甲基四胺水溶液中，边滴加边搅拌，然后再滴加 25ml 浓度为 1.5mol/L 的氢氧化钠水溶液，得到混合溶液；

[0049] 步骤二：将混合溶液在磁力搅拌器上以 300rpm 的转速搅拌 3min，得到透明的澄清溶液；

[0050] 步骤三：将澄清溶液倒入内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中，再将反应釜置于 120℃ 的真空干燥箱内，保温 42h，然后取出反应釜在室温下空冷 1 小时，取出澄清溶液，按照澄清溶液与蒸馏水为 1：40 的体积比加入蒸馏水稀释，静置 12h，得稀释液；

[0051] 步骤四：将稀释液以 3000rpm 的转速进行离心分离 15 分钟，然后将离心后的白色沉淀物在 75℃ 的条件下烘干 6h，研磨均匀，即得氧化锌微纳米松塔。

[0052] 实验三：

[0053] 制备氧化锌微纳米松塔的方法如下：

[0054] 步骤一：将 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六水合硝酸锌水溶液缓慢滴加到 25ml 浓度为 0.06mol/L 的六亚甲基四胺水溶液中，边滴加边搅拌，然后再滴加 25ml 浓度为 1.5mol/L 的氢氧化钠水溶液，得到混合溶液；

[0055] 步骤二：将混合溶液在磁力搅拌器上以 300rpm 的转速搅拌 3min，得到透明的澄清溶液；

[0056] 步骤三：将澄清溶液倒入内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中，再将反应釜置于 120℃ 的真空干燥箱内，保温 41h，然后取出反应釜在室温下空冷 1 小时，取出澄清溶液，按照澄清溶液与蒸馏水为 1：40 的体积比加入蒸馏水稀释，静置 12h，得稀释液；

[0057] 步骤四：将稀释液以 3000rpm 的转速进行离心分离 13 分钟，然后将离心后的白色沉淀物在 75℃ 的条件下烘干 6h，研磨均匀，即得氧化锌微纳米松塔。

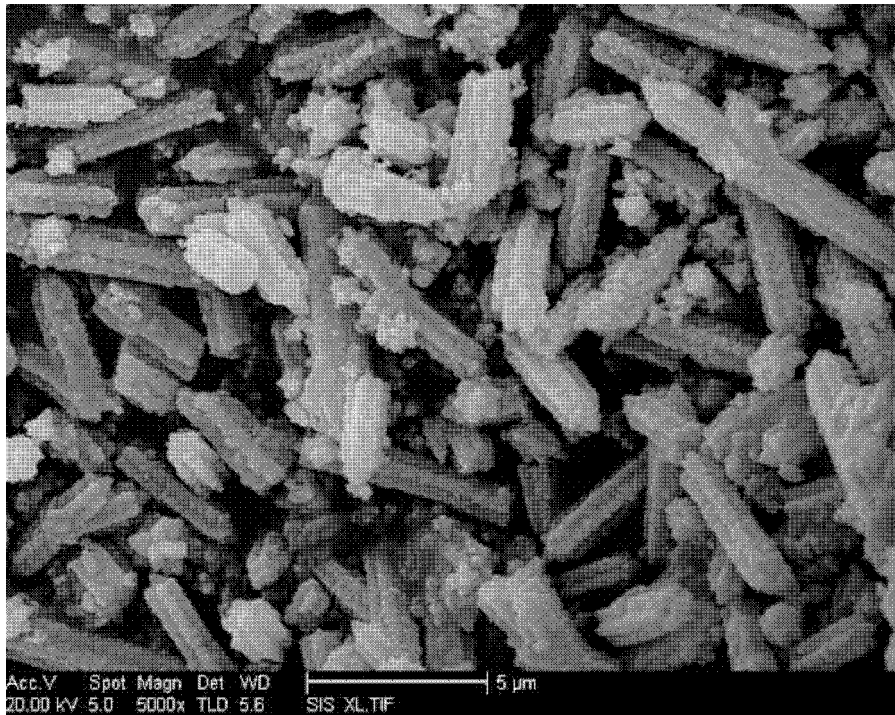


图 1

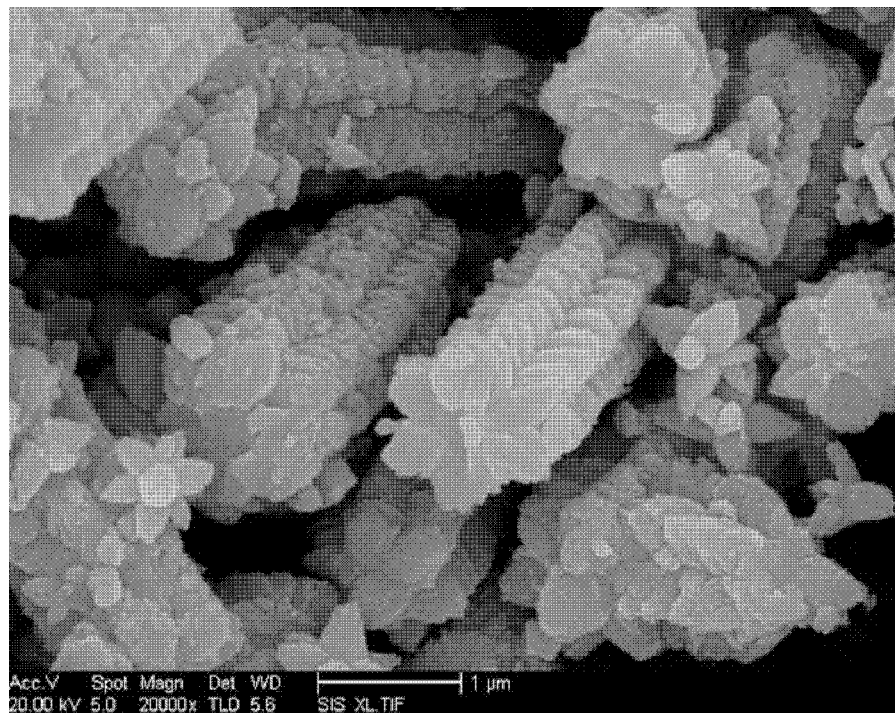


图 2

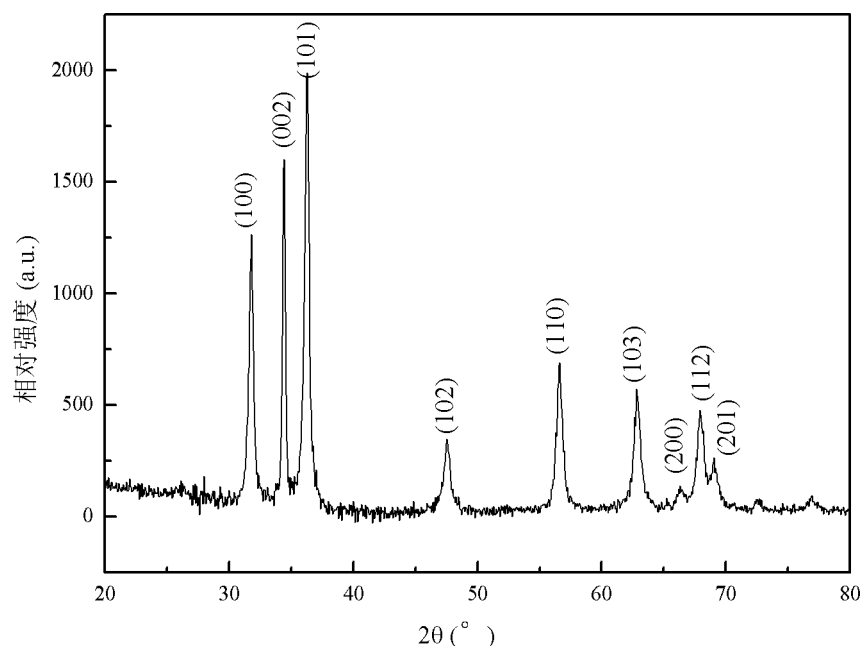


图 3

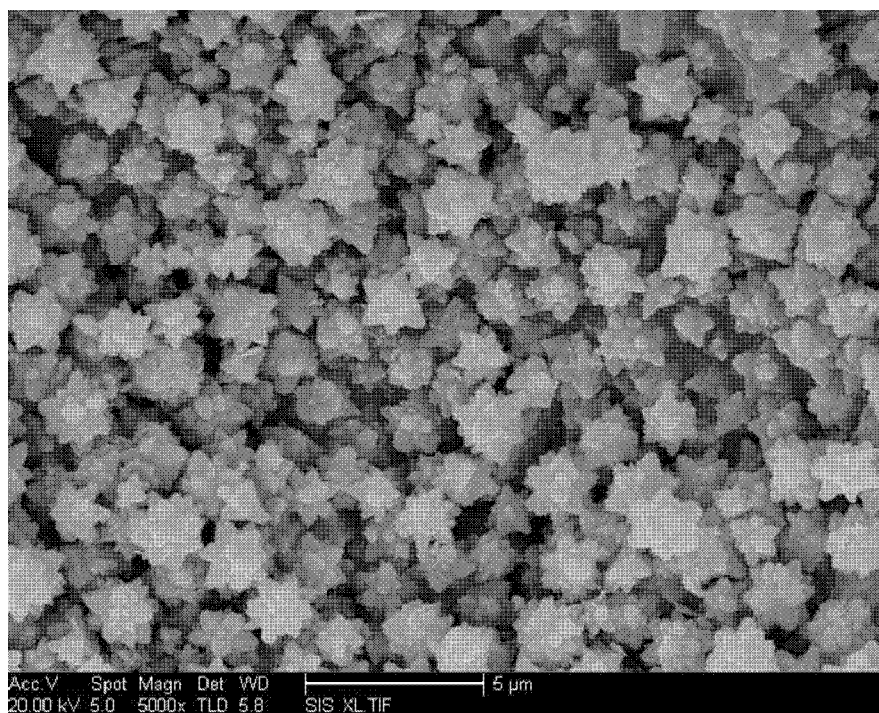


图 4



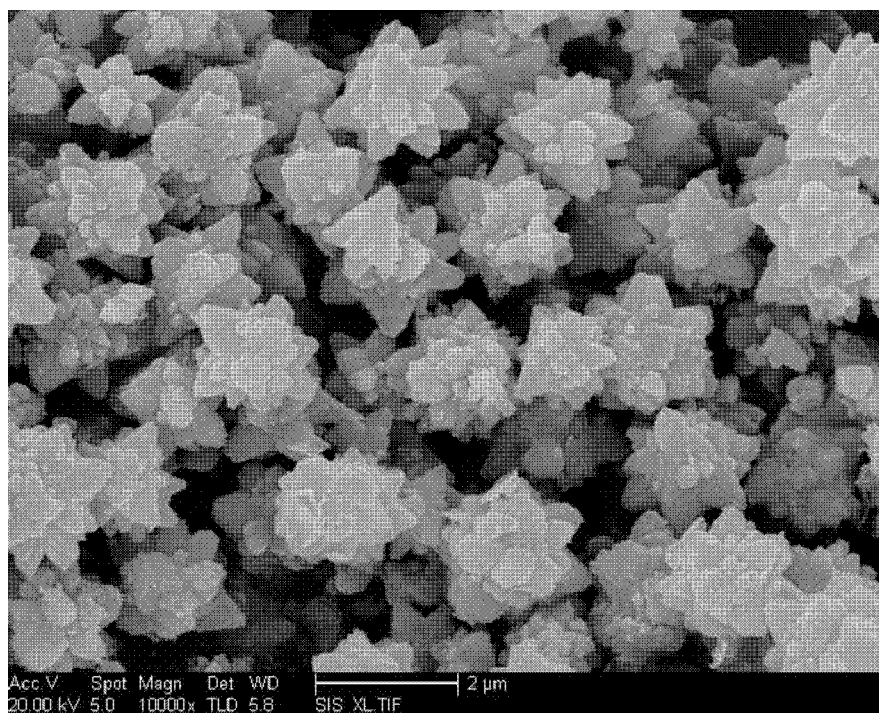


图 5

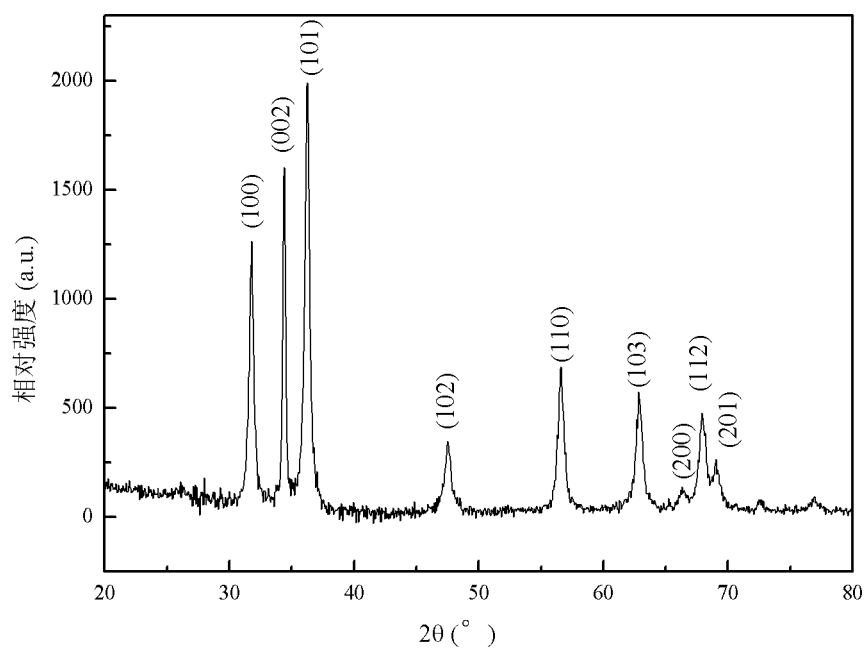


图 6