



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102337581 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201110280451. 1

(22) 申请日 2011. 09. 20

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区北京市 100084
信箱 82 分箱清华大学专利办公室(72) 发明人 向兰 张立召 杨李宁 刘呈祥
王靖

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

代理人 邸更岩

(51) Int. Cl.

C30B 7/10 (2006. 01)

C30B 29/16 (2006. 01)

C30B 29/62 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101220509 A, 2008. 07. 16,

CN 101135059 A, 2008. 03. 05,

CN 1594671 A, 2005. 03. 16,

CN 101591037 A, 2009. 12. 02,

CN 102181927 A, 2011. 09. 14,

CN 101559973 A, 2009. 10. 21,

CN 1598076 A, 2005. 03. 23,

CN 1296916 A, 2001. 05. 30,

审查员 刘冰

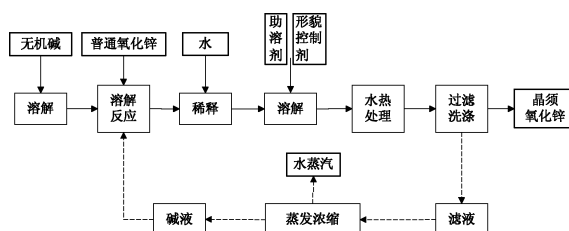
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种溶剂循环使用的氧化锌晶须的低温水热
制备方法

(57) 摘要

一种溶剂循环使用的氧化锌晶须的低温水热制备方法,属于无机化工材料制备技术领域。本发明以普通氧化锌粉体为原料,无机碱水溶液为溶剂,首先在室温条件下进行活化碱溶,制得含活性氧化锌的悬浮液;再加水稀释,制得介稳态过饱和和悬浮液;然后在促溶剂和晶型控制剂存在条件下,在 60 ~ 150℃ 低温水热条件下反应 0.5 ~ 6 小时,通过溶解一定向结晶途径制得氧化锌晶须;水热产物过滤后所得滤液经蒸发浓缩,可循环用于溶解氧化锌粉体原料。上述工艺的锌转化率大于 95%。本发明具有工艺简短、成本低廉、清洁高效、溶剂可循环使用、产品附加值高等特点,提供了一条绿色清洁的制备氧化锌晶须的新途径。



1. 一种溶剂循环使用的氧化锌晶须的低温水热制备方法,其特征在于该方法按以下步骤进行:

1) 配制摩尔浓度为 1 ~ 12 摩尔 / 升的无机碱水溶液,在室温搅拌条件下,将氧化锌粉体原料逐步加入无机碱水溶液中,使其充分溶解,得到含活性氧化锌的悬浮液,其中氧化锌与无机碱的摩尔比为 1:2 ~ 8;

2) 在步骤 1) 制得的悬浮液中加入去离子水进行混合稀释,制得含活性氧化锌的过饱和介稳态悬浮液,其中悬浮液与去离子水的体积比为 1:1 ~ 3;

3) 在步骤 2) 制得的过饱和介稳态悬浮液中加入助溶剂和形貌控制剂,在搅拌条件下,使其充分溶解制得反应浆液,其中助溶剂与氧化锌原料的质量比为 0.001 ~ 0.05 :1,形貌控制剂与氧化锌原料的质量比为 0.001 ~ 0.05 :1;所述形貌控制剂为聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯亚胺和烷基醇酰胺中的任一种;所述助溶剂为氯化铵、氯化钠、硫酸铵、碳酸铵、乙酸和乙二胺四乙酸中的任一种;

4) 将步骤 3) 制得的反应浆液置于密闭反应釜中,在 60 ~ 150℃ 反应 0.5 ~ 6 小时;

5) 将步骤 4) 制得的反应产物过滤、洗涤、干燥,得到平均长度 0.5 ~ 50 微米、平均直径 0.05 ~ 5 微米、长径比 10 ~ 200 和主含量氧化锌大于 98.5% 的氧化锌晶须;

6) 将步骤 5) 得到的滤液蒸发浓缩,蒸发的水与步骤 2) 加入的去离子水等量,得到无机碱水溶液;将此溶液循环用于步骤 1),溶解氧化锌粉体原料,实现溶剂及助剂的循环使用。

2. 根据权利要求 1 所述的一种溶剂循环使用的氧化锌晶须的低温水热制备方法,其特征在于,所述氧化锌粉体的原始粒径为 0.01 ~ 20 微米。

3. 根据权利要求 1 所述的一种溶剂循环使用的氧化锌晶须的低温水热制备方法,其特征在于,所述无机碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

一种溶剂循环使用的氧化锌晶须的低温水热制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机化工材料制备技术领域,涉及氧化锌晶须的低温水热制备方法。

背景技术

[0002] 作为世界最大的金属锌生产国家,我国锌冶金工业近年来发展迅速,生产规模不断扩大,但面临产品价廉、结构单一、锌资源有限等问题,先进锌材料(如晶须氧化锌)至今尚未得到大规模工业应用,在一定程度上限制了锌资源的高效利用和可持续发展。

[0003] 氧化锌属六方晶系,由锌、氧原子沿 c 轴交替堆叠而成,结构中存在极性面,易按晶格排列沿 c 轴外延生长,形成一维结构。氧化锌晶须有熔点高(1800℃)、拉伸强度大(1.2×10^4 MPa)、弹性模量高(3.5×10^5 MPa)、一维取向、性能稳定等晶须材料共有的特征,还有宽禁带(3.37eV)、压电、光电、导热、导电等独特性质,既可与大宗产品(塑料、橡胶、涂料、织物纤维等)复合制备功能材料(增强、抗静电、抗菌、吸波等),也可用于制备太阳能电池、纳米机电系统、传感器、场发射器件、纳米激光器等精密器材,是极具发展前途的新材料。

[0004] 制备晶须氧化锌主要有气相沉积法和液相反应法。气相沉积法多以金属锌、含锌化合物及氧化锌粉末等为原料,采用高温蒸发、缓慢氧化方式,通过控制过程参数(Yang P D, Yan H Q, Mao S, catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport, Advanced Materials, 2001, 13(2): 113-116; 李敦钊, 王成彦, 尹飞, 陈永强, 揭晓武, 杨勇强, 一种氧化锌晶须形貌的调控方法, CN101967679A; 周祚万, 邱斌武, 谢宁, 一种氧化锌晶须制备方法, CN1206756A; 袁方利, 胡鹏, 李晋林, 白柳杨, 黄淑兰, 一种制备纳米氧化锌晶须的方法, CN101135059A;) 实现晶须氧化锌形貌的调控。以金属锌为原料,我国西南交大晶宇科技、广西三柳化工、湖南南县中恒等公司也在近十年来陆续建立了小规模生产装置,但产品均为四针状氧化锌晶须。气相法特点是工艺简短、无副产物,但尚存在能耗大、原料贵、生产效率低等问题。

[0005] 液相法多以高纯可溶性锌盐为原料,通过沉淀-水热分解法(Greene L E, Yuhas B D, Law M, Zitoun D, Yang P D, Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires, Inorg. Chem., 2006, 45: 7535; 高濂, 王金敏, 一种制备氧化锌纳米线的湿化学方法, CN1526644A; 孙小卫, 魏昂, 徐春祥, 董志力, 王保平, 水热分解生长纳米管型氧化锌的方法, CN1752014A; 李殿卿, 刘欣, 白守礼, 陈霭璠, 一种一维氧化锌纳米材料及其制备方法, CN101591037A; 向兰, 高国, 史文涛, 王博一, 张立召, 以含杂(锰和镁)硫酸锌为原料制备高纯纳米氧化锌和晶须氧化锌的方法, CN 101559973A)、电化学沉积法(McPeak K M, Le T P., Britton N G, Nickolov Z S, Elabd Y A, Baxter J B, Chemical Bath Deposition of ZnO Nanowires at Near-Neutral pH Conditions without Hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the Role of HMTA in ZnO Nanowire Growth, Langmuir, 2011, 27: 3672)等方法可制备晶须氧化锌。上述工艺特点是反应条件温和、晶须氧化锌形貌易控,但锌盐浓度低(如 Yang P D 报道以 0.025 摩尔/升硝酸锌为原料,专利 CN1752014A 所述以 0.06 ~ 0.15 摩

尔 / 升氯化锌为原料), 低固含反应造成制备效率低, 且沉淀剂无法循环使用, 原料利用率低; 同时面临大量废水处理和钠盐副产品收回成本高、技术难等环境和经济问题, 限制了工业应用。以金属锌为原料, 通过水热氧化或络合法 (Sun X M, Chen X, Deng Z X, Li Y D, A CTAB-assisted hydrothermal orientation growth of ZnO nanorods, Materials Chemistry and Physics, 2002, 78 : 99 ; Li Z, Huang X, Liu J, Li Y, Ji X and Li G, Growth and Comparison of Different Morphologic ZnO Nanorod Arrays by a Simple Aqueous Solution Route, Mater. Lett., 2007, 61 : 4362) 也可实现晶须氧化锌合成, 该工艺无需废水处理, 但反应条件苛刻, 往往需要高温下 ($80 \sim 180^{\circ}\text{C}$) 长时反应 ($12 \sim 24$ 小时), 且只在锌表面形成部分氧化锌晶须, 同样存在晶须收率低、制备效率低等问题。总而言之, 在晶须氧化锌制备方面, 前人虽已做大量工作, 但多以锌盐或锌为原料, 存在原料利用率和晶须制备效率低、副产物和废水需处理等环境和经济效益问题, 制约了这些技术的产业化发展。因此有必要开发绿色清洁的氧化锌晶须制备新方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种溶剂循环使用的氧化锌晶须的低温水热制备方法, 提出以普通氧化锌粉体为原料, 无机碱水溶液为溶剂, 低温水热法来制备氧化锌晶须。不仅反应过程温和、高效、易控, 而且溶剂可循环使用, 从而实现氧化锌晶须的绿色清洁生产。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 1) 配制摩尔浓度为 $1 \sim 12$ 摩尔 / 升的无机碱水溶液, 在室温搅拌条件下, 将氧化锌粉体原料逐步加入无机碱水溶液中, 使其充分溶解, 得到含活性氧化锌的悬浮液, 其中氧化锌与无机碱的摩尔比为 $1 : 2 \sim 8$;

[0009] 2) 在步骤 1) 制得的悬浮液中加入去离子水进行混合稀释, 制得含活性氧化锌的过饱和介稳态悬浮液, 其中悬浮液与去离子水的体积比为 $1 : 1 \sim 3$;

[0010] 3) 在步骤 2) 制得的过饱和介稳态悬浮液中加入助溶剂和形貌控制剂, 在搅拌条件下, 使其充分溶解制得反应浆液, 其中助溶剂与氧化锌原料的质量比为 $0.001 \sim 0.05 : 1$, 形貌控制剂与氧化锌原料的质量比为 $0.001 \sim 0.05 : 1$;

[0011] 4) 将步骤 3) 制得的反应浆液置于密闭反应釜中, 在 $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 反应 $0.5 \sim 6$ 小时;

[0012] 5) 将步骤 4) 制得的反应产物过滤、洗涤、干燥, 得到平均长度 $0.5 \sim 50$ 微米、平均直径 $0.05 \sim 5$ 微米、长径比 $10 \sim 200$ 和主含量氧化锌大于 98.5% 的氧化锌晶须;

[0013] 6) 将步骤 5) 得到的滤液蒸发浓缩, 蒸发的水与步骤 2) 加入的去离子水等量, 得到含无机碱的溶液; 将此溶液循环用于步骤 1), 溶解氧化锌粉体原料, 实现溶剂及助剂的循环使用。

[0014] 本发明所述氧化锌粉体为原始粒径为 $0.01 \sim 20$ 微米的普通氧化锌粉体。所述无机碱为氢氧化钠或氢氧化钾。所述助溶剂为氯化铵、氯化钠、硫酸铵、碳酸铵、乙酸和乙二胺四乙酸中的任一种。所述形貌控制剂为聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、烷基醇酰胺、十六烷基三甲基溴化胺和聚丙烯酸任一种。

[0015] 本发明具有以下特点及突出性效果: ①以普通氧化锌粉体为原料, 与现有氧化锌粉体制备工艺对接良好。②以无机碱为溶剂, 通过碱液活化、溶解-结晶方式将普通氧化锌

粉体转化为氧化锌晶须,工艺简短且无副产物。③用促溶剂和形貌控制剂强化原料溶解和晶须形成,在低温水热和强碱条件下实现氧化锌晶须的定向生长,过程温和高效,氧化锌晶须形貌规则、分散良好。④无机碱溶剂和助剂(促溶剂和形貌控制剂)通过蒸发浓缩后直接循环使用,既降低了晶须制备成本,又避免了副产物和废水处理。总之,本发明具有工艺简短、成本低廉、清洁高效、溶剂可循环使用、产品附加值高等特点,提供了一条绿色清洁的湿法制备氧化锌晶须的新途径。利用本发明制备的晶须氧化锌形貌规则,可作为功能填料或增强材料用于合金、树脂、橡胶、陶瓷、塑料、涂料、电子等领域。

附图说明

[0016] 图1为本发明的工艺流程示意图。

[0017] 图2a为实施例3所用的氧化锌原料的形貌图。

[0018] 图2b为实施例3所用的氧化锌原料的X-射线粉末衍射谱图。

[0019] 图3a为实施例3制备的氧化锌晶须的形貌图。

[0020] 图3b为实施例3制备的氧化锌晶须的X-射线粉末衍射谱图。

具体实施方式

[0021] 以普通氧化锌粉体为原料,以无机碱水溶液为溶剂,首先采用常温活化溶解方式制备含活性氧化锌的悬浮液,再加水稀释成含活性氧化锌的介稳态过饱和悬浮液,然后利用促溶剂和形貌控制剂的作用在低温水热条件下,通过溶解-结晶机制实现定向生长,制备形貌规则、分散良好的氧化锌的晶须。无机碱溶剂和助剂(微量促溶剂和形貌控制剂)通过蒸发浓缩后循环使用。

[0022] 具体步骤如下:

[0023] 1) 配制摩尔浓度为1~12摩尔/升的无机碱水溶液,在室温(15~40°C)搅拌条件下,将氧化锌粉体原料逐步加入无机碱水溶液中,使其充分溶解,得到含活性氧化锌的悬浮液,其中氧化锌与无机碱的摩尔比为1:2~8;所述无机碱优选使用氢氧化钠或氢氧化钾。所述氧化锌粉体为原始粒径为0.01~20微米的普通氧化锌粉体。

[0024] 2) 在步骤1)制得的悬浮液中加入去离子水进行混合稀释,制得含活性氧化锌的过饱和介稳态悬浮液,其中悬浮液与去离子水的体积比为1:1~3;

[0025] 3) 在步骤2)制得的过饱和介稳态悬浮液中加入助溶剂和形貌控制剂,在搅拌条件下,使其充分溶解制得反应浆液,其中助溶剂与氧化锌原料的质量比为0.001~0.05:1,形貌控制剂与氧化锌原料的质量比为0.001~0.05:1;所述助溶剂为氯化铵、氯化钠、硫酸铵、碳酸铵、乙酸和乙二胺四乙酸中的任一种。所述形貌控制剂为聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、烷基醇酰胺、十六烷基三甲基溴化胺和聚丙烯酸任一种;

[0026] 4) 将步骤3)制得的反应浆液置于密闭反应釜中,在60~150°C反应0.5~6小时;

[0027] 5) 将步骤4)制得的反应产物过滤、洗涤、干燥,得到平均长度0.5~50微米、平均直径0.05~5微米、长径比10~200和主含量氧化锌大于98.5%的氧化锌晶须;

[0028] 6) 将步骤5)得到的滤液蒸发浓缩,蒸发的水与步骤2)加入的去离子水等量,得到含无机碱的溶液;将此溶液循环用于步骤1),溶解氧化锌粉体原料,实现溶剂及助剂的循

环使用。

[0029] 下面举出几个具体实施例对本发明作进一步说明。

[0030] 实施例 1：

[0031] 配制摩尔浓度为 1 摩尔 / 升的氢氧化钠溶液 200 毫升, 在室温搅拌 (50 转 / 分) 条件下逐步加入 2.04 克原始粒径为 10 纳米的氧化锌粉体, 溶解 2 小时得到含活性氧化锌的悬浮液; 在悬浮液中加入去离子水 200 毫升, 氯化铵 0.002 克, 聚乙烯醇 0.002 克, 继续搅拌溶解 30 分钟, 得到含活性氧化锌的介稳态过饱和悬浮液; 将过饱和悬浮液置于密闭反应釜, 在 60℃ 反应 6 小时, 反应结束后自然冷却至室温, 将悬浮液过滤、洗涤、干燥 (105℃, 3 小时), 得到平均长度 50 微米、平均直径 0.25 微米、长径比 200 和主含量氧化锌为 99.5% 的氧化锌晶须。滤液在 100℃ 蒸发浓缩至体积 200 毫升, 然后循环用于氧化锌粉体原料的溶解和晶须的制备。

[0032] 实施例 2：

[0033] 配制摩尔浓度为 5 摩尔 / 升的氢氧化钠溶液 200 毫升, 在室温搅拌 (100 转 / 分) 条件下逐步加入 20.35 克原始粒径为 100 纳米的氧化锌粉体, 溶解 1 小时得到含活性氧化锌的悬浮液; 在悬浮液中加入去离子水 400 毫升, 硫酸铵 0.2 克, 聚乙烯亚胺 1.018 克, 继续搅拌溶解 10 分钟, 得到含活性氧化锌的介稳态过饱和悬浮液; 将过饱和悬浮液置于密闭反应釜, 在 150℃ 反应 4 小时, 反应结束后自然冷却至室温, 将悬浮液过滤、洗涤、干燥 (100℃, 6 小时), 得到平均长度 36 微米、平均直径 0.3 微米、长径比 120 和主含量氧化锌为 99.3% 的氧化锌晶须。滤液在 110℃ 蒸发浓缩至体积 200 毫升, 然后循环用于氧化锌粉体原料的溶解和晶须的制备。

[0034] 实施例 3：

[0035] 配制摩尔浓度为 10 摩尔 / 升的氢氧化钾溶液 200 毫升, 在室温搅拌 (400 转 / 分) 条件下逐步加入 54.26 克原始粒径为 200 纳米的氧化锌粉体, 溶解 2 小时得到含活性氧化锌的悬浮液; 在悬浮液中加入去离子水 200 毫升, 碳酸铵 2.713 克, 烷基醇酰胺 0.06 克, 继续搅拌溶解 10 分钟, 得到含活性氧化锌的介稳态过饱和悬浮液; 将过饱和悬浮液置于密闭反应釜, 在 120℃ 反应 1 小时, 反应结束后自然冷却至室温, 将悬浮液过滤、洗涤、干燥 (102℃, 4 小时), 得到平均长度 4 微米、平均直径 0.2 微米、长径比 20 和主含量氧化锌为 98.7% 的氧化锌晶须。滤液在 105℃ 蒸发浓缩至体积 200 毫升, 然后循环用于氧化锌粉体原料的溶解和晶须的制备。

[0036] 实施例 4：

[0037] 配制摩尔浓度为 12 摩尔 / 升的氢氧化钾溶液 200 毫升, 在室温搅拌 (500 转 / 分) 条件下逐步加入 97.67 克原始粒径为 20 微米的氧化锌粉体, 溶解 3 小时得到含活性氧化锌的悬浮液; 在悬浮液中加入去离子水 600 毫升, 氯化钠 0.29 克, 聚乙烯吡啶 2.93 克, 继续搅拌溶解 30 分钟, 得到含活性氧化锌的介稳态过饱和悬浮液; 将过饱和悬浮液置于密闭反应釜, 在 150℃ 反应 0.5 小时, 反应结束后自然冷却至室温, 将悬浮液过滤、洗涤、干燥 (110℃, 2 小时), 得到平均长度 0.5 微米、平均直径 0.05 微米、长径比 10 和主含量氧化锌为 98.5% 的氧化锌晶须。滤液在 120℃ 蒸发浓缩至体积 200 毫升, 然后循环用于氧化锌粉体原料的溶解和晶须的制备。

[0038] 实施例 5：

[0039] 配制摩尔浓度为8摩尔/升的氢氧化钠溶液200毫升,在室温搅拌(300转/分)条件下逐步加入32.56克原始粒径为200纳米的氧化锌粉体,溶解1小时得到含活性氧化锌的悬浮液;在悬浮液中加入去离子水600毫升,乙酸0.65克,,十六烷基三甲基溴化铵0.16克,继续搅拌溶解10分钟,得到含活性氧化锌的介稳态过饱和悬浮液;将过饱和悬浮液置于密闭反应釜,在120℃反应4小时,反应结束后自然冷却至室温,将悬浮液过滤、洗涤、干燥(120℃,1.5小时),得到平均长度30微米、平均直径0.4微米、长径比75和主含量氧化锌为99.0%的氧化锌晶须。滤液在108℃蒸发浓缩至体积200毫升,然后循环用于氧化锌粉体原料的溶解和晶须的制备。

[0040] 实施例6:

[0041] 配制摩尔浓度为8摩尔/升的氢氧化钠溶液200毫升,在室温搅拌(150转/分)下逐步加入32.56克原始粒径为100纳米的氧化锌粉体,溶解1小时得到含活性氧化锌的悬浮液;在悬浮液中加入去离子水400毫升,乙二胺四乙酸0.16克,聚丙烯酸0.098克,继续搅拌溶解10分钟,得到含活性氧化锌的介稳态过饱和悬浮液;将过饱和悬浮液置于密闭反应釜,在120℃反应2小时,反应结束后自然冷却至室温,将悬浮液过滤、洗涤、干燥(115℃,2.5小时),得到平均长度30微米、平均直径0.2微米、长径比50和主含量氧化锌为99.2%的氧化锌晶须。滤液在115℃蒸发浓缩至体积200毫升,然后循环用于氧化锌粉体原料的溶解和晶须的制备。

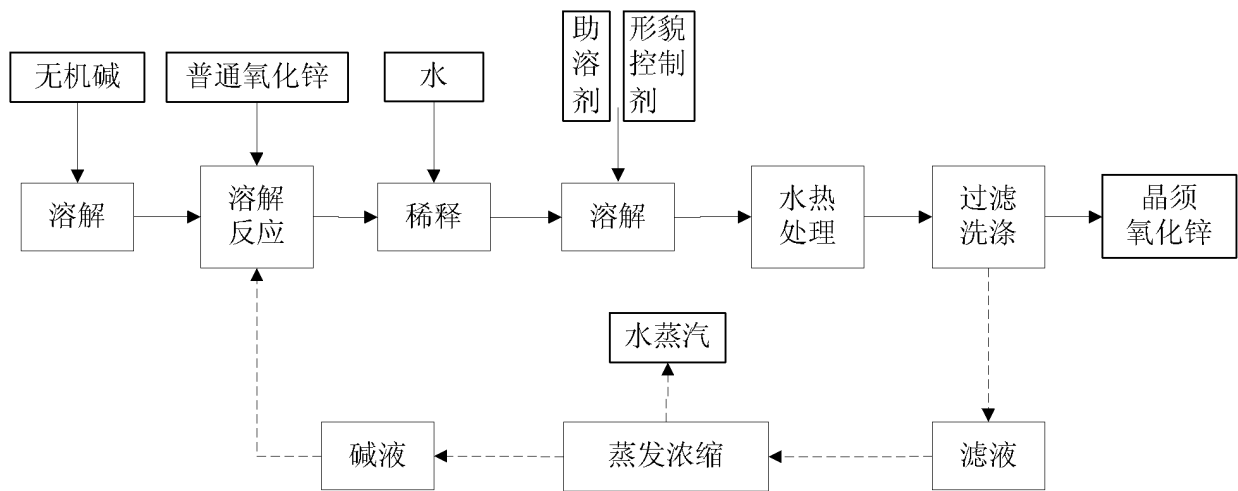


图 1

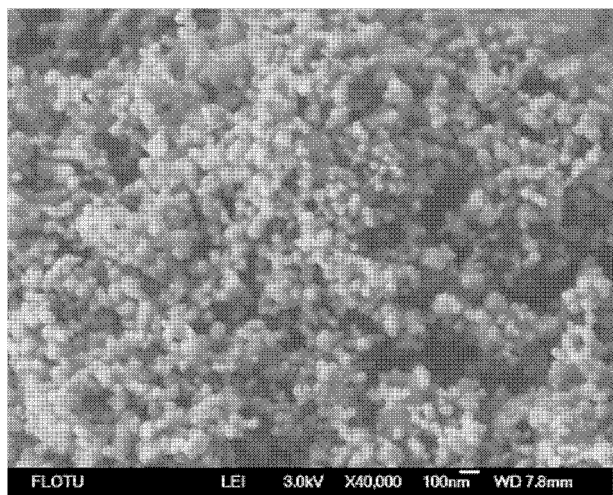


图 2a

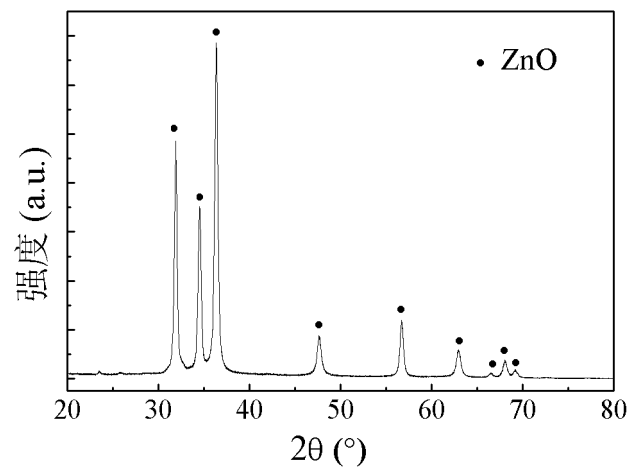


图 2b

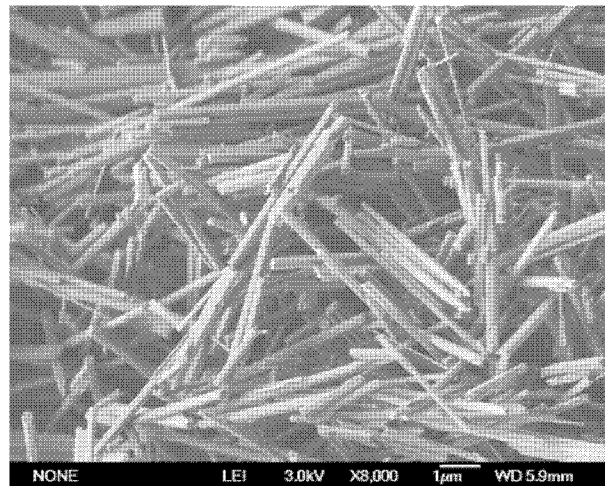


图 3a

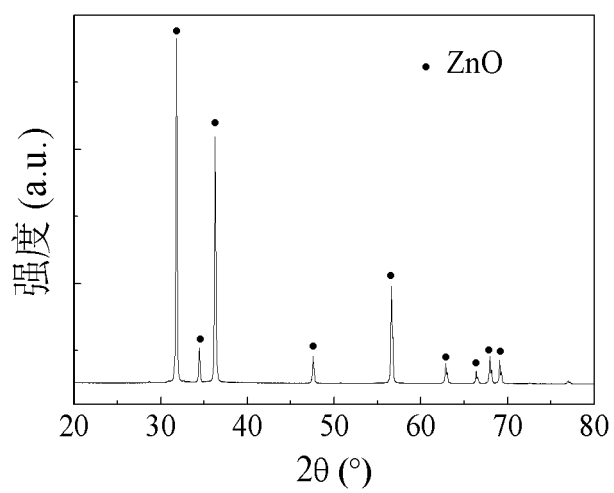


图 3b