



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114016048 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 08

(21) 申请号 202111546246.5

(22) 申请日 2021.12.16

(71) 申请人 西北师范大学

地址 730070 甘肃省兰州市安宁东路967号

(72) 发明人 俞洁 王波 陆泉芳 马晓娟
冯妍

(74) 专利代理机构 北京兴智翔达知识产权代理
有限公司 11768

代理人 郭卫芹

(51) Int. Cl.

C25B 1/01 (2021.01)

C25B 1/50 (2021.01)

C25B 11/042 (2021.01)

C25B 15/021 (2021.01)

C25B 15/02 (2021.01)

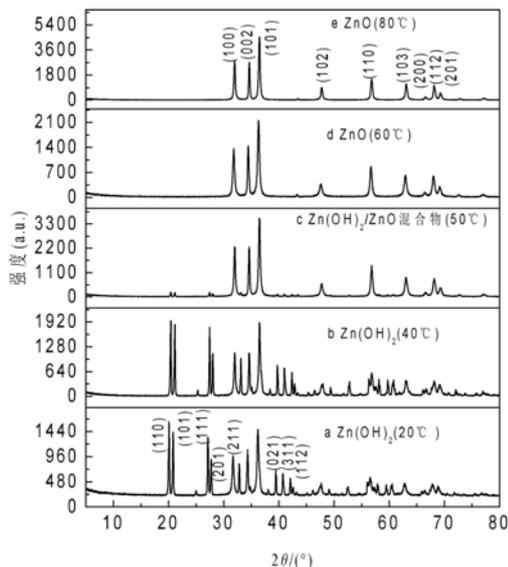
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种微纳米结构的Zn(OH)₂和ZnO的可控制
备方法

(57) 摘要

本发明属于纳米材料制备技术领域,尤其涉
及一种利用电解法可控制备微纳米结构的Zn
(OH)₂和ZnO的方法。用直流电源提供电解的
能量,用锌(Zn)片作为阳极,用自制铂针作为阴极,
用硝酸钠作为电解质溶液,回路中加入电阻稳定
电流。在阴阳两极间施加一定范围的电压和电流
时,阴极发生电解H₂O,产生大量OH⁻;电解过程
中阳极Zn片被逐渐消耗,溶液由无色变为白色或
灰白色。在严格控制温度下用磁力搅拌子持续搅
拌并电解一段时间,得到白色浊液或灰白色浊液;
将浊液离心分离,用蒸馏水洗涤3~4次,真空干
燥至恒重,研磨,得到白色产物即为纳米Zn(OH)₂
粉末,或者得到灰白色产物即为纳米ZnO。本发
明通过电解的原理并严格控制反应温度,促使氧
化、还原、分解等反应的进行来制备纳米粒子。



1. 一种微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的可控制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤(1):在严格控制温度下,用直流电源提供电解的能量,用锌片作为阳极,用自制铂针作为阴极,用硝酸钠作为电解液,回路中加入电阻稳定电流;

步骤(2):当阴阳两电极间施加一定范围的电压和电流时,阴极发生电解 H_2O ,产生大量 OH^- ;

步骤(3):电解过程中阳极 Zn 片被消耗,溶液逐渐由无色变为白色或灰白色;

步骤(4):在磁力搅拌子持续搅拌下电解一段时间,得到白色浊液或灰白色浊液;

步骤(5):将浊液离心分离,用蒸馏水洗涤3~4次,真空干燥至恒重,研磨,得到白色产物即为纳米 $Zn(OH)_2$ 粉末,或者得到灰白色产物即为纳米 ZnO 。

2. 根据权利要求1所述的一种微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的可控制备方法,其特征在于:在步骤(1)中,所述电解液为1~5g/L的硝酸钠溶液。

3. 根据权利要求1所述的一种微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的可控制备方法,其特征在于:在步骤(1)中,两电极之间的距离为0.5~2.0cm,电源正极和阳极 Zn 片之间加入1~5k Ω 电阻来稳定电流,阴阳两极插入液面以下的深度为3cm。

4. 根据权利要求1所述的一种微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的可控制备方法,其特征在于:在步骤(1)中,阴极为自制直径0.5~1.5mm、长10~15mm的铂针,铂针密封于石英管中且露出石英管的长度为0.5~1.5mm;阳极锌片在使用前由以下工艺进行处理:用砂纸打磨、抛光后先在丙酮中浸泡10~15min,再在去离子水中超声洗涤10~15min,以除去表面的油脂。

5. 根据权利要求1所述的一种微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的可控制备方法,其特征在于:在步骤(2)中,当电压为20~160V、电流为20~120mA时,阴极发生电解 H_2O ,产生大量 OH^- 。

6. 根据权利要求1所述的一种微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的可控制备方法,其特征在于:在步骤(3)持续电解过程中,溶液的温度保持在5~40 $^{\circ}C$,反应时间为0.5~3.0h,制备得到的产物为微纳米结构的 $Zn(OH)_2$;溶液的温度保持在40~60 $^{\circ}C$,反应时间为0.5~3.0h,制备得到的产物为微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的混合物;溶液的温度保持在60~90 $^{\circ}C$,反应时间为0.5~3.0h,制备得到的产物为微纳米结构的 ZnO 。

7. 根据权利要求1所述的一种微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的可控制备方法,其特征在于:在步骤(4)的反应过程中,溶液搅拌的速度为90~150r/min。

8. 根据权利要求1所述的一种微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的可控制备方法,其特征在于:在步骤(5)中,反应结束后,离心分离的转速为8000~12000r/min。

9. 根据权利要求1所述的一种微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的可控制备方法,其特征在于:在步骤(5)中,所述干燥是在40~70 $^{\circ}C$ 下真空干燥。

一种微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的可控制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备技术领域,尤其涉及一种利用电解法可控制备微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的方法。

背景技术

[0002] 纳米材料具有小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等特点,这些效应使得它在力学、光学、电学、磁学、生物学、催化等领域具有超越普通材料的特异性能。因此,材料的纳米化是扩大其在催化、医疗、冶金和电子等方面应用的一个重要方向。目前,纳米材料的研究领域主要包括:改进常规制备方法,探索新的制备技术;精确调控合成具有一定尺寸和特殊形貌的纳米材料;纳米材料在环境、生物、医学等领域中的应用研究等。由于纳米材料的制备方法在当前纳米材料科学研究中占有极其重要的地位,新的制备工艺过程的研究对纳米材料的微观结构、性能和应用有着极大的影响,因此探索纳米材料的制备新方法意义重大。

[0003] 氢氧化锌主要用于生产锌化合物的前驱体,如氧化锌、硫酸锌、硝酸锌等。一般由锌盐溶液中加入适量强碱如氢氧化钠、氢氧化钾等制得。该制备过程用到锌盐和碱,原料成本高,多余的硝酸锌盐和碱对环境有毒;另外,用普通氢氧化锌作为锌盐前驱体报道较多,而极少有文章提到用微纳米级 $Zn(OH)_2$ 直接用作锌前驱体合成各种含锌纳米材料的。纳米 ZnO 是一种n型半导体,具有宽带隙(3.37eV)和高激子束缚能(60meV),因而被广泛应用于电子、陶瓷、压敏电阻、光敏器件、气敏传感器、太阳能电池、化妆品、光催化等领域。制备纳米氧化锌的常用方法有:水热合成法、直接沉淀法、溶胶-凝胶法和热分解法等,这些方法或多或少都存在一定的缺陷。如均匀沉淀法会出现后沉淀和混晶共沉淀现象,反应过程中溶液pH控制范围窄;水热法专用的高压釜价格昂贵,设备投资费用较大,制备条件苛刻;沉淀法反应过程难以控制,粒径分布范围宽,分散性较差,去除阴离子困难较大;溶胶-凝胶法使用的有机溶剂通常有毒,原料成本昂贵、工艺复杂、反应温度较高,制备的 ZnO 纳米颗粒易团聚。电化学法通常用硝酸锌水溶液作为电解液,通过阴极还原在衬底上制备薄膜,产规模较小,合成产品成分、结晶度很难控制。因此,发展新颖的制备方法成为国内外纳米 ZnO 研究的一个热点领域。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 纳米粒子的制备过程复杂、条件苛刻、生产成本偏高、污染环境等缺陷,提供一种微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的可控制备方法,即基于温度调控的电解法一步制备分散性好、纯度高的微纳米 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 的可控制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] 步骤(1):在严格控温下,用直流电源提供电解的能量,用锌片作为阳极,用自制铂针作为阴极,用硝酸钠作为电解液,回路中加入电阻稳定电流;

[0008] 步骤(2):当阴阳两电极间施加一定范围的电压和电流时,阴极发生电解 H_2O ,产生大量 OH^- 。

[0009] 步骤(3):电解过程中阳极Zn片被消耗,溶液由无色逐渐变为白色或灰白色;

[0010] 步骤(4):在磁力搅拌下持续电解一段时间,得到白色浊液或灰白色浊液;

[0011] 步骤(5):将浊液离心分离,用蒸馏水洗涤3~4次,真空干燥至恒重,研磨,得到白色产物即为纳米 $Zn(OH)_2$ 粉末,或者得到灰白色产物即为纳米ZnO。

[0012] 优选地,在步骤(1)中,所述电解液为1~5g/L的硝酸钠溶液。

[0013] 优选地,在步骤(1)中,两电极之间的距离为0.5~2.0cm,电源正极和阳极Zn片之间加入1~5k Ω 电阻来稳定电流,阴阳两极插入液面以下的深度为3cm。

[0014] 优选地,在步骤(1)中,阴极为自制直径0.5~1.5mm、长10~15mm的铂针,铂针密封于石英管中且露出石英管的长度为0.5~1.5mm;阳极锌片在使用前由以下工艺进行处理:用砂纸打磨、抛光后先在丙酮中浸泡10~15min,再在去离子水中超声洗涤10~15min,以除去表面的油脂。

[0015] 优选地,在步骤(2)中,当电压为20~160V、电流为20~120mA时,阴极发生电解 H_2O ,产生大量 OH^- 。

[0016] 优选地,在步骤(3)中,持续电解过程中,溶液的温度保持在5~40 $^{\circ}C$,反应时间为0.5~3.0h,制备得到的产物为微纳米结构的 $Zn(OH)_2$;溶液的温度保持在40~60 $^{\circ}C$,反应时间为0.5~3.0h,制备得到的产物为微纳米结构的 $Zn(OH)_2$ 和ZnO的混合物;溶液的温度保持在60~90 $^{\circ}C$,反应时间为0.5~3.0h,制备得到的产物为微纳米结构的ZnO。

[0017] 优选地,在步骤(4)中,反应过程中,溶液搅拌的速度为90~150r/min。

[0018] 优选地,在步骤(5)中,反应结束后,离心分离的转速为8000~12000r/min。

[0019] 优选地,在步骤(5)中,所述干燥是在40~70 $^{\circ}C$ 下真空干燥。

[0020] 一种 $Zn(OH)_2$ 和ZnO纳米粒子的制备装置,包括直流稳压稳流电源1、冷凝管5、反应容器9、恒温浴池8和磁力搅拌器16,所述反应容器9放置在恒温浴池8中,恒温浴池8放置在磁力搅拌器16上。

[0021] 所述反应容器9的顶部盖板14上安装有与反应容器9内部相通的冷凝管,所述反应容器9的内部盛有电解质溶液10,所述直流稳压稳流电源1的电源正极2通过导线连接回路电阻4和锌片阳极11,所述锌片阳极11从反应容器9的顶部伸入反应容器9内部的电解质溶液10中,所述直流稳压稳流电源1的电源负极3通过导线连接铂针阴极12,所述铂针阴极12从反应容器9的顶部伸入反应容器9内部的电解质溶液10中;所述直流稳压稳流电源1、回路电阻4、锌片阳极11、电解质溶液10和铂针阴极12的针尖13构成电解回路。

[0022] 优选地,所述冷凝管的下端开设有冷凝水入口7,所述冷凝管的上端开设有冷凝水出口6。

[0023] 优选地,所述恒温浴池8的底部安装有磁力搅拌器16,磁子15在反应容器8的底部居中处放置。

[0024] 优选地,所述盖子14由聚四氟乙制成。

[0025] 优选地,所述反应容器9可以为250mL的三颈烧瓶。

[0026] 相比于现有技术的缺点和不足,本发明具有以下有益效果:

[0027] (1) 本发明用铂针为阴极,锌片为阳极, $NaNO_3$ 溶液为电解质,通过牺牲阳极Zn片的

电解技术,当控制反应温度为5~40℃,制备得到的产物为分散性好、纯度高的微纳米结构的Zn(OH)₂;当控制溶液的温度在40~60℃,制备得到的产物为微纳米结构的Zn(OH)₂和ZnO的混合物;当控制溶液的温度在60~90℃,制备得到分散性好、纯度高的微纳米结构的ZnO;

[0028] (2) 本发明通过电解的原理,促使氧化、分解等反应的进行来制备纳米粒子;

[0029] (3) 本发明装置简单,操作方便,条件温和(无需其他气体保护),过程可控(控制反应温度、电解电压等,可以获得不同结构、不同粒径的微纳米粒子),是一种环境友好的绿色制备新技术;

[0030] (4) 本发明反应过程所用的化学试剂种类少,用量低,减小了对环境的污染;严格控制反应温度,可以获得纯度高、颗粒均匀的目标产物。

附图说明

[0031] 为了更加清晰的理解本发明,通过结合说明书附图与示意性实施例,进一步介绍本专利,附图与实施例是用来解释说明,并不构成对本专利的限定。

[0032] 图1是本发明电解法制备微纳米Zn(OH)₂和ZnO的装置,其中:1.直流稳压稳流电源,2.电源正极,3.电源负极,4.电阻,5.冷凝管,6.冷却水出口,7.冷却水入口,8.恒温浴池,9.反应容器,10.电解质溶液,11.锌片阳极,12.铂针阴极,13.铂针,14.盖子,15.磁力搅拌子,16.磁力搅拌器。

[0033] 图2是本发明中不同反应温度下制备过程中溶液pH值的变化曲线,其中:a 20℃;b 50℃;c 80℃。

[0034] 图3是本发明中样品的红外光谱图,其中:a 20℃Zn(OH)₂;b 50℃Zn(OH)₂/ZnO混合物;c 80℃ZnO。

[0035] 图4是本发明中样品的XRD谱图,其中:a 20℃Zn(OH)₂;b 40℃Zn(OH)₂;c 50℃Zn(OH)₂/ZnO混合物;d 60℃ZnO;e 80℃ZnO。

[0036] 图5是本发明中样品的SEM形貌图,其中:a 20℃Zn(OH)₂;b 40℃Zn(OH)₂;c 50℃Zn(OH)₂/ZnO混合物;d 60℃ZnO;e 80℃ZnO。

具体实施方式

[0037] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0038] 实施例1

[0039] 本发明专利一种微纳米结构的Zn(OH)₂的制备方法,是以浓度为2g/L的硝酸钠溶液为电解液,锌片为阳极(厚0.2mm),针状铂丝为阴极(直径0.5mm),电解液温度严格保持在20℃,并以100r/min对溶液进行持续搅拌。用2kΩ电阻来稳定电流,当直流高压电源提供80V的电压和80mA电流时,阳极锌片逐渐消耗,溶液逐渐变为白色浊液。持续电解2h,将白色浊液超声分散20min,10000r/min高速离心分离,产物用蒸馏水洗涤数次,40℃真空干燥至恒重,得到白色产物即为Zn(OH)₂,其FT-IR、XRD和SEM分别见图3a、图4a和图5a。

[0040] 实施例2

[0041] 本发明专利一种微纳米结构的Zn(OH)₂的制备方法,是以浓度为2.0g/L的硝酸钠

溶液为电解液,锌片为阳极(厚0.2mm),针状铂丝为阴极(直径0.5mm),电解液温度保持在30℃,并以100r/min对溶液进行持续搅拌。用2kΩ电阻来稳定电流,当直流高压电源提供80V的电压和80mA电流时,阳极锌片逐渐消耗,溶液逐渐变为白色浊液。持续电解2h,将白色浊液超声分散20min,10000r/min高速离心分离,产物用蒸馏水洗涤数次,30℃真空干燥至恒重,得到白色产物即为Zn(OH)₂。

[0042] 实施例3

[0043] 本发明专利一种微纳米结构的Zn(OH)₂的制备方法,是以浓度为2g/L的硝酸钠溶液为电解液,锌片为阳极(厚0.2mm),针状铂丝为阴极(直径0.5mm),电解液温度保持在40℃,并以100r/min对溶液进行持续搅拌。用2kΩ电阻来稳定电流,当直流高压电源提供80V的电压和80mA电流时,阳极锌片逐渐消耗,溶液逐渐变为白色浊液。持续电解2h,将白色浊液超声分散20min,10000r/min高速离心分离,产物用蒸馏水洗涤数次,30℃真空干燥至恒重,得到白色产物即为Zn(OH)₂。其XRD和SEM分别见图4b和图5b。

[0044] 实施例4

[0045] 本发明专利一种微纳米结构的Zn(OH)₂/ZnO的制备方法,是以浓度为2g/L的硝酸钠溶液为电解液,锌片为阳极(厚0.2mm),针状铂丝为阴极(直径0.5mm),电解液温度保持在50℃,并以100r/min对溶液进行持续搅拌。用2kΩ电阻来稳定电流,当直流高压电源提供80V的电压和80mA电流时,阳极锌片逐渐消耗,溶液逐渐变为白色浊液。持续电解2h,将白色浊液超声分散20min,10000r/min高速离心分离,产物用蒸馏水洗涤数次,40℃真空干燥至恒重,得到白色产物即为Zn(OH)₂和ZnO混合物。其FT-IR、XRD和SEM分别见图3b、图4c和图5c。

[0046] 实施例5

[0047] 本发明专利一种微纳米结构的ZnO的制备方法,是以浓度为2g/L的硝酸钠溶液为电解液,锌片为阳极(厚0.2mm),针状铂丝为阴极(直径0.5mm),电解液温度保持在60℃,并以100r/min对溶液进行持续搅拌。用2kΩ电阻来稳定电流,当直流高压电源提供80V的电压和80mA电流时,阳极锌片逐渐消耗,溶液逐渐变为灰白色浊液。持续电解2h,将灰白色浊液超声分散20min,11000r/min高速离心分离,产物用蒸馏水洗涤数次,50℃真空干燥至恒重,得到白色灰白色产物即为ZnO。其XRD和SEM分别见图4d和图5d。

[0048] 实施例6

[0049] 本发明专利一种微纳米结构的ZnO的制备方法,是以浓度为2g/L的硝酸钠溶液为电解液,锌片为阳极(厚0.2mm),针状铂丝为阴极(直径0.5mm),电解液温度保持在70℃,并以100r/min对溶液进行持续搅拌。用2kΩ电阻来稳定电流,当直流高压电源提供80V的电压和80mA电流时,阳极锌片逐渐消耗,溶液逐渐变为灰白色浊液。持续电解2h,将灰白色浊液超声分散20min,10000r/min高速离心分离,产物用蒸馏水洗涤数次,60℃真空干燥至恒重,得到白色灰白色产物即为ZnO。

[0050] 实施例7

[0051] 本发明专利一种微纳米结构的ZnO的制备方法,是以浓度为2g/L的硝酸钠溶液为电解液,锌片为阳极(厚0.2mm),针状铂丝为阴极(直径0.5mm),电解液温度保持在80℃,并以100r/min对溶液进行持续搅拌。用2kΩ电阻来稳定电流,当直流高压电源提供80V的电压和80mA电流时,阳极锌片逐渐消耗,溶液逐渐变为灰白色浊液。持续电解2h,将灰白色浊液

超声分散20min,10000r/min高速离心分离,产物用蒸馏水洗涤数次,20℃真空干燥至恒重,得到白色灰白色产物即为ZnO。其FT-IR、XRD和SEM分别见图3c、图4e和图5e。

[0052] (一)本发明的制备原理:

[0053] 下面通过溶液pH变化来说明制备Zn(OH)₂和ZnO的原理。图2为不同温度下,溶液pH随时间的变化,可以看出,电解20min时,溶液pH从6.5迅速升高到10左右,之后随电解时间的延长,溶液pH基本恒定在10.5左右,说明制备微纳米结构的Zn(OH)₂和ZnO是在碱性条件下进行,这与均相沉淀法制备纳米氧化锌的pH范围吻合较好。

[0054] 基于以上分析,制备Zn(OH)₂和ZnO的反应原理如下:

[0055] 阳极发生的主要反应为:

[0056] 阳极: $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$,

[0057] 阴极: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$,

[0058] 溶液中: $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$ 。

[0059] (1)当溶液温度为5~40℃时,生成纯度较高Zn(OH)₂,总反应为:

[0060] $Zn + 2H_2O \xrightarrow{\text{通电}} Zn(OH)_2 + H_2$ 。

[0061] (2)当溶液温度为40~60℃时,产生的Zn(OH)₂一部分与OH⁻反应生成[Zn(OH)₄]²⁻,即:

[0062] $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$,而[Zn(OH)₄]²⁻又分解为ZnO:

[0063] $[Zn(OH)_4]^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$ 。

[0064] 因此产物为Zn(OH)₂和ZnO的混合物。总反应为:

[0065] $Zn + H_2O \xrightarrow{\text{通电}} ZnO + Zn(OH)_2 + H_2$ 。

[0066] (3)当溶液温度为60~90℃时,产生的Zn(OH)₂完全与OH⁻反应生成[Zn(OH)₄]²⁻:

[0067] $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ 。

[0068] Zn[OH]₄²⁻在较高温度下分解为ZnO: $[Zn(OH)_4]^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$ 。

[0069] 总反应为: $Zn + H_2O \xrightarrow{\text{通电}} ZnO + H_2$ 。

[0070] 通过控制反应温度、电解电压、电解质溶液的浓度,得到纯度较高的Zn(OH)₂和ZnO。

[0071] (二)结构表征

[0072] 下面通过红外光谱、X射线粉末衍射、扫描电镜对Zn(OH)₂和ZnO的结构、组成和形貌进行表征。

[0073] 1、红外测试

[0074] 采用美国Nicolet公司生产的Nexus670型红外光谱仪在400~4000cm⁻¹对不同水浴温度下电解制备的样品进行表征。图3为不同样品的FT-IR光谱,图3a和图3b中,在3239和1626cm⁻¹处有强吸收峰,其中3239cm⁻¹处的吸收峰为产物结晶水或两性氢氧化物中羟基的伸缩振动,1626cm⁻¹处为吸附水O-H键的弯曲振动峰,1087-1037cm⁻¹为两性Zn(OH)₂中Zn-O-H的弯曲振动峰,846、768以及715cm⁻¹处的3个峰为两性Zn(OH)₂中羟基的弯曲振动峰吸收峰,483和406cm⁻¹为Zn(OH)₂中Zn-O键的特征吸收峰。图3c中,3420和1626cm⁻¹处为ZnO表面吸附水中羟基的伸缩振动峰和弯曲振动峰,885和483cm⁻¹为氧化锌中Zn-O键的特征吸收峰。相比

图3a,图3c中 $1087-1037\text{cm}^{-1}$ 处两性 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 中 Zn-O-H 的弯曲振动峰以及 $846,768$ 和 715cm^{-1} 处3个两性 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 中羟基的弯曲振动峰消失。以上结果说明,低温生成的产物为两性 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,高温生成的产物为 ZnO 。

[0075] 2、XRD测试

[0076] 用日本理学公司RD/MAX-RB X-射线粉末衍射仪测定制备样品的X-射线粉末衍射(XRD)图谱,采用Cu靶($K\alpha, \lambda=0.154056\text{nm}$)。80V电压时,不同反应温度下产物的XRD如图4所示。从图4a,b可以看出,温度低于 50°C 时,产物在 $2\theta=20.2, 20.9, 27.2, 27.8, 32.9, 39.5, 40.8, 42.1$ 处出现的峰分别对应于正交晶系 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的(110), (101), (111), (201), (211), (021), (311), (112)晶面,这与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 标准卡片(JCP No.38-0385)一致,证明制备的产物为正交晶系 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 颗粒;此外,图4a,b中未观察到杂质峰的出现,说明产物纯度高;再者,值得注意的是,与标准的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 粉末衍射图谱相比,本专利所制备的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 颗粒的衍射峰出现了明显的宽化,说明所制备的产物粒径较小,符合纳米颗粒的特征。从图3c可以看出,当温度为 50°C 时,制备产物中 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰减弱,而 ZnO 的特征衍射峰出现,说明此温度下制备产物为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO 的混合物。当温度高于 50°C 时,样品的X射线衍射图(图4d,e)在 $2\theta=31.7, 34.4, 36.2, 47.6, 56.6^\circ, 62.9^\circ, 66.4^\circ, 67.9^\circ, 69.1^\circ$ 处出现9个衍射峰,分别对应于六方晶系纤锌矿结构 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004)和(202)晶面,这与六方晶系 ZnO 结构的标准卡片(JCPDS No.36-1451)一致,从图4d-e还可以看出,图中各衍射峰尖锐、无其他杂质峰,说明样品结晶度较好。另外,本专利所制备的 ZnO 的衍射峰出现了明显的宽化,说明所制备的产物粒径较小,处于纳米量级。

[0077] 3、扫描电镜(SEM)测试

[0078] 使用德国Zeiss公司的plus FESEM型扫描电子显微镜对纳米 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnO 进行扫描,以观察样品的大小及形貌。观察前样品在 60°C 真空干燥后喷金。从图5可以看出,在反应温度为20与 40°C 时,产物为正八面体结构的微纳米氢氧化锌(图5a,b)。在 50°C 时,产物主要为纺锤体状的纳米氧化锌与少量正八面体结构的微纳米氢氧化锌颗粒(图5c)。在 60°C 时,产物主要为纺锤体状的纳米氧化锌颗粒(图5d)。在 80°C 时,产物全部为针状的纳米氧化锌(图5e)。通过60与 80°C 产物的SEM图(图5d,e)可以看出随着温度的升高产物的尺寸会有所减小,形貌也会发生一定的变化。

[0079] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

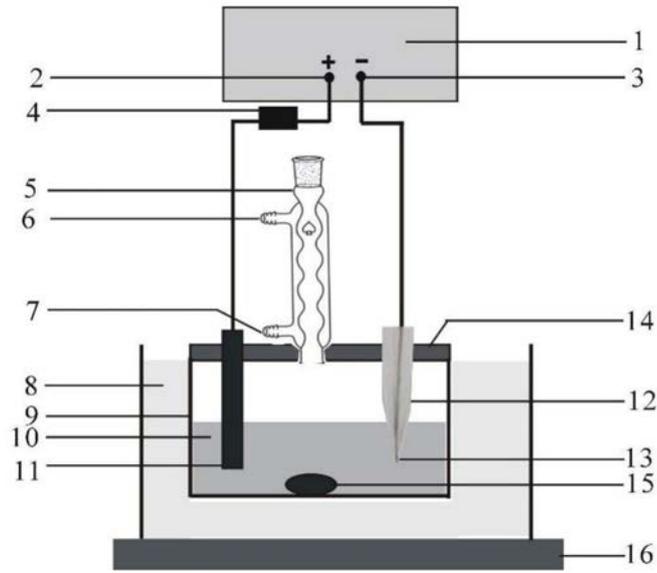


图1

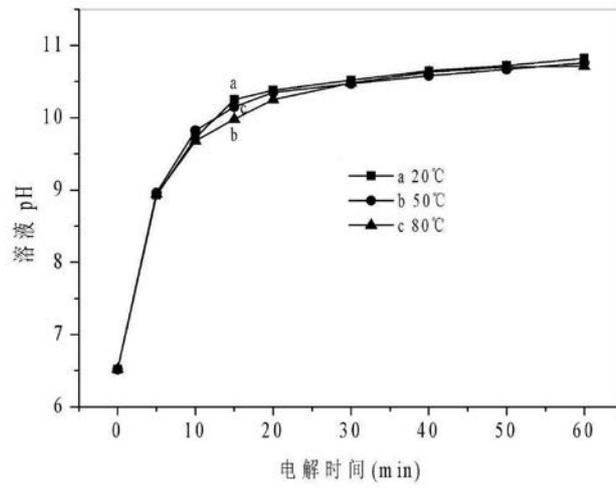


图2

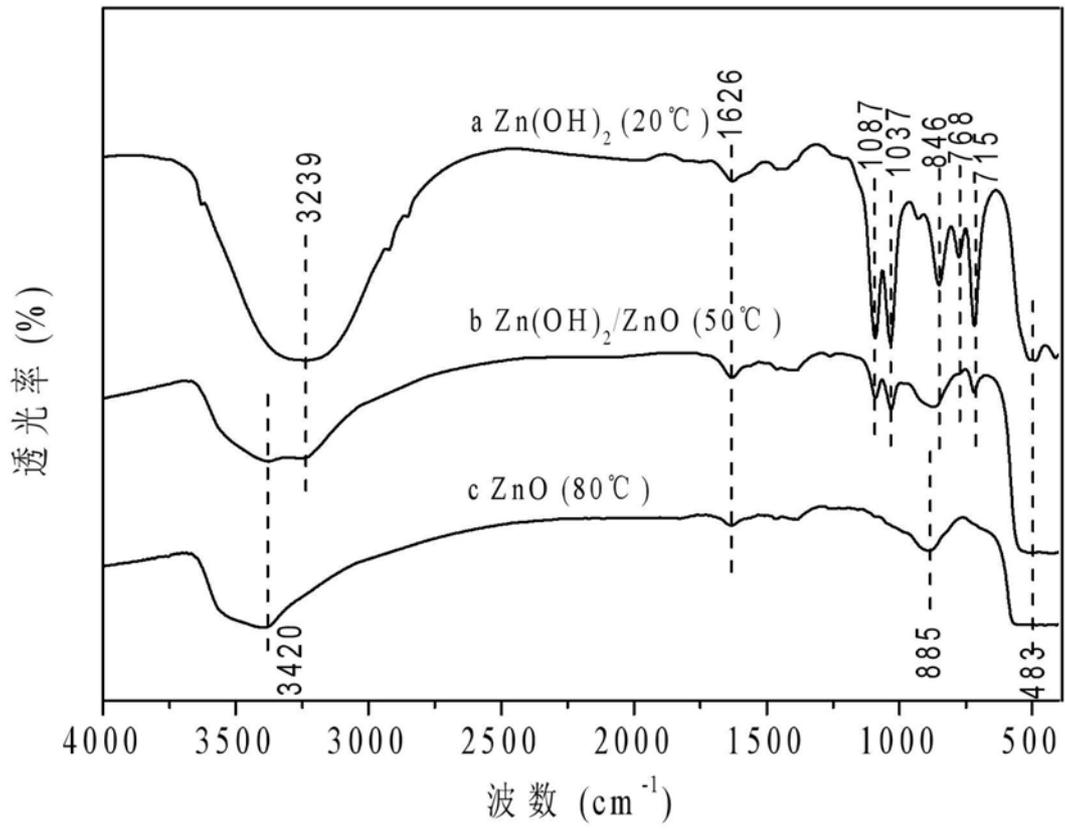


图3

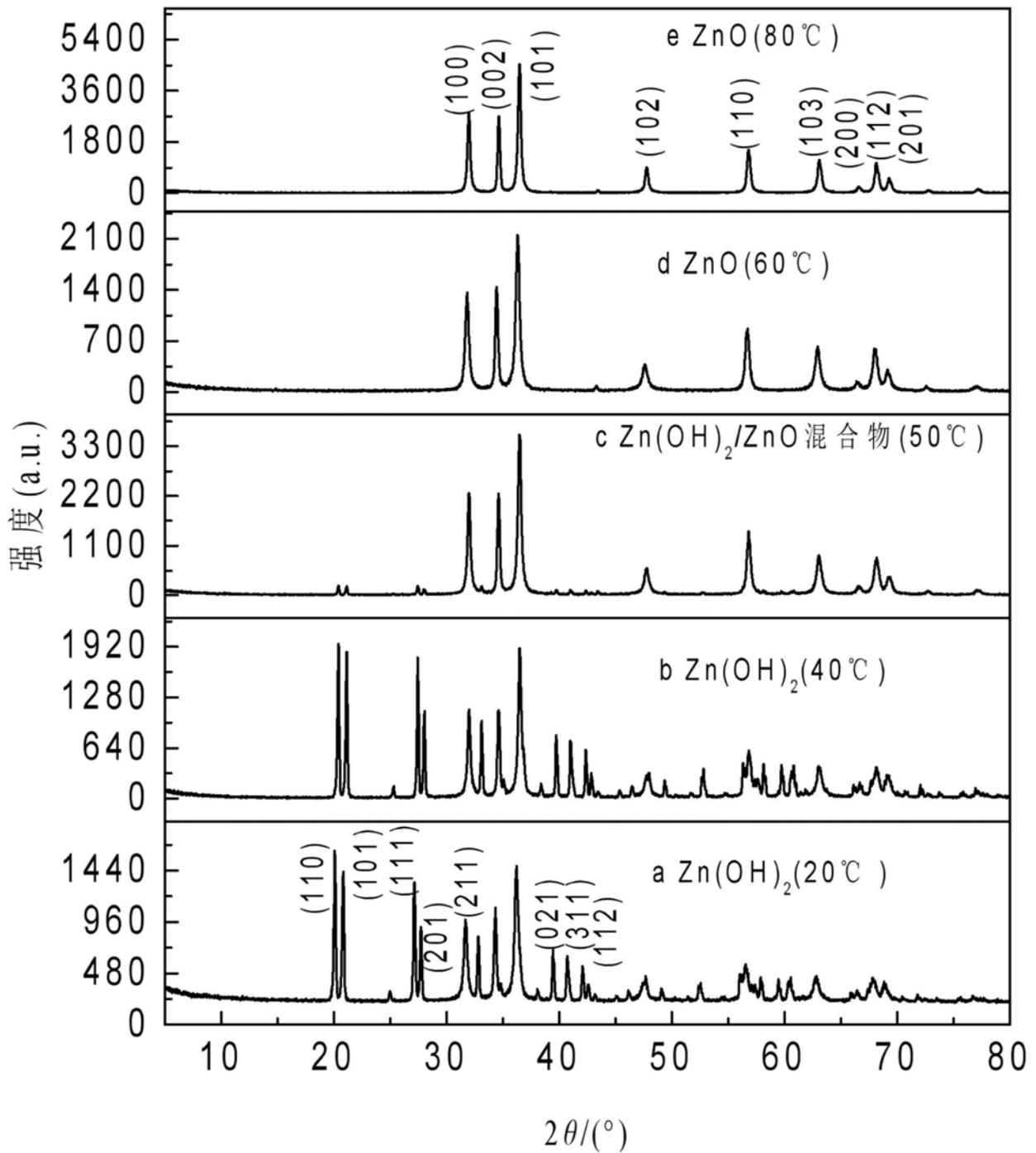


图4

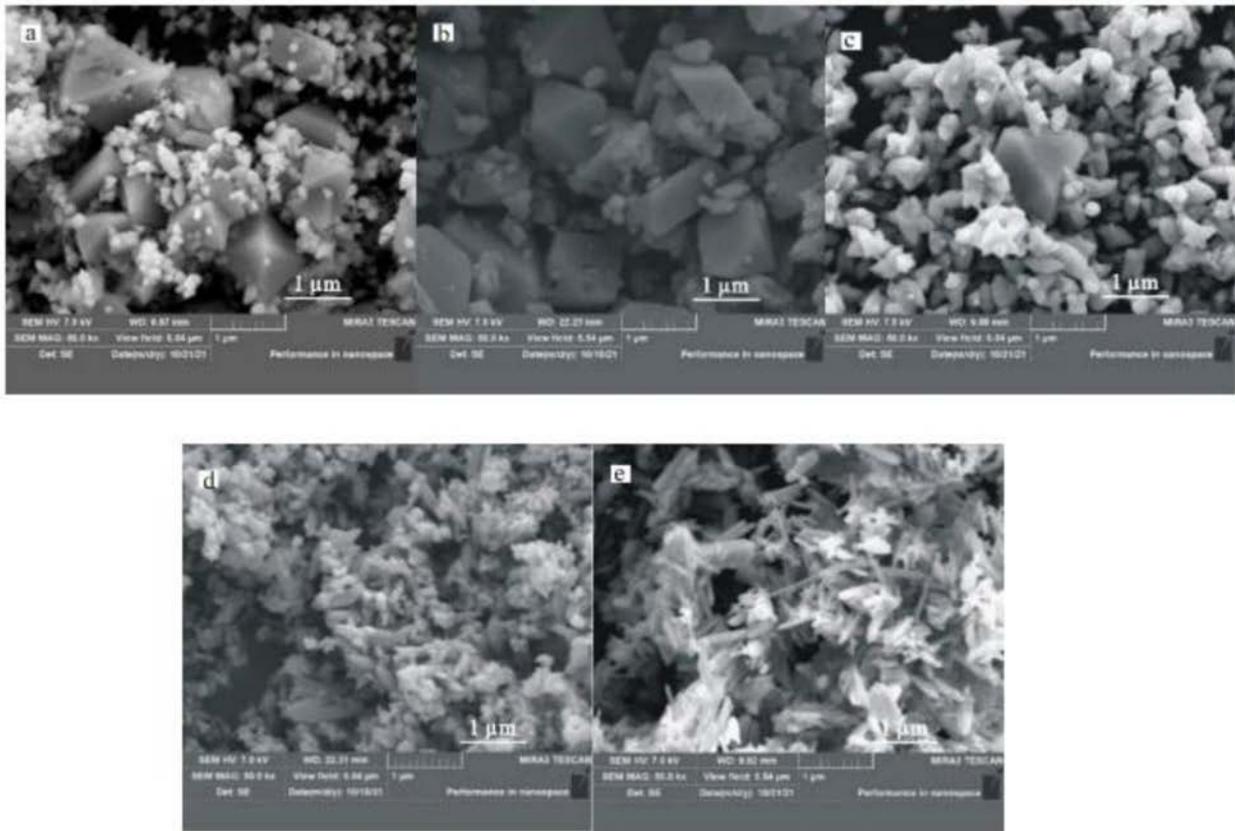


图5