



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104591264 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201510063412. 4

B82Y 40/00(2011. 01)

(22) 申请日 2015. 02. 06

(71) 申请人 西安工业大学

地址 710032 陕西省西安市未央区学府中路
2号

(72) 发明人 张格红 关卫省 赵平歌 张宪
卢昶雨

(74) 专利代理机构 西安新思维专利商标事务所
有限公司 61114

代理人 黄秦芳

(51) Int. Cl.

C01G 15/00(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

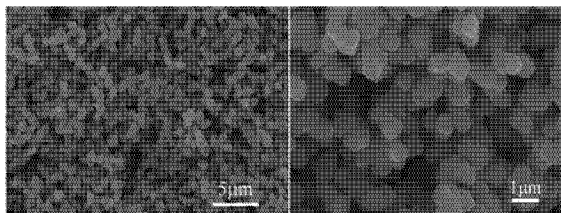
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种氧化铜纳米球及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及无机纳米材料制备技术领域,具体涉及一种氧化铜纳米球及其制备方法。本发明的目的在于,解决目前氧化铜纳米球制备方法中制备工艺复杂、合成温度较高、反应时间较长的问题,同时提供一种成本低的氧化铜纳米球材料。所说氧化铜纳米球的制备方法为:步骤一:配制硝酸铜与尿素混合溶液,加入乙醇和/或乙二醇溶解,经磁力搅拌后制成均匀无色透明溶液;步骤二:将无色透明溶液在溶剂热下反应,收集溶剂热产物;步骤三:将溶剂热产物经离心洗涤即得氢氧化铜前驱物;步骤四:将氢氧化铜前驱物经高温焙烧制得氧化铜纳米球。本发明的优点是:工艺简单,反应物较少,合成温度较低、反应时间较短,因此制得的产物成本低,可得到更广泛的应用。



1. 一种氧化镧纳米球的制备方法,其特征在于:依次包括下述步骤:

步骤一:配制分析纯的硝酸镧与尿素混合溶液,所述1毫摩尔硝酸镧与1~5毫摩尔的尿素混合,加入35ml溶剂溶解,所述溶剂是乙醇和/或乙二醇,经磁力搅拌后制成均匀无色透明溶液;

步骤二:将所述无色透明溶液转移至水热容器中,升温至120~180℃,加热1~12h,自然冷却后收集溶剂热产物;

步骤三:将溶剂热产物经洗涤、干燥得到氢氧化镧前驱物;

步骤四:将所述的氢氧化镧前驱物经高温焙烧制得氧化镧纳米球。

2. 根据权利要求1所述的氧化镧纳米球的制备方法,其特征在于:

所述步骤三中,具体是将所述步骤二中制备所得的溶剂热产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次后,在60~80℃空气中干燥6~12h。

3. 根据权利要求1或2所述的氧化镧纳米球的制备方法,其特征在于:

所述步骤四中的高温焙烧是指将所述步骤三中制备所得的氢氧化镧前驱物在马弗炉300~600℃空气气氛下焙烧60~240min。

4. 根据权利要求1所述制备方法制得的氧化镧纳米球。

一种氧化铟纳米球及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属无机纳米材料制备技术领域,涉及氧化铟(In_2O_3)的制备,尤其涉及一种氧化铟纳米球及其制备方法。

背景技术

[0002] 纳米氧化铟(In_2O_3)是一类重要的特殊的 n 型半导体材料,其带隙宽度为 3.6~3.75eV,具有高电导性和可见光透过率,而且氧化铟在化学、生物传感、太阳能电池、光催化、光电子和平板显示器等领域具有广泛的应用。氧化铟的制备方法主要有气相法、固相法和液相法。气相法对设备参数的要求较高,产率较低,不能用于工业大批量生产;固相法得到的纳米粒子粒度一般不太均一,其应用也受到限制。目前应用较广的是液相法,由于液相法所需温度不高,有利于大规模生产。

[0003] 液相法在目前的文献报道中主要包括沉淀法和水热/溶剂热法,目前溶剂热法应用较为普遍,以《Solvothermal synthesis of N-doped CeO_2 microspheres with visible light-driven photocatalytic activity》为例,其文献中合成氮掺杂的 CeO_2 微米球采用溶剂热法,该法所制备的 CeO_2 具有对罗丹明 6G 四氟硼酸盐的可见光下降解;又比如文献《Solvothermal synthesis and photocatalytic performance of Mn^{4+} -doped anatase nanoplates with exposed {001} facets》,该文献也是采用溶剂热法制备 Mn^{4+} 掺杂的锐钛矿。目前溶剂热法在制备纳米材料方面是应用很广的方法。

[0004] 当今,纳米材料和技术逐渐用于解决能源和环境,并取得了很好的效果。纳米半导体材料因具有较好的光催化活性而被广泛用于催化降解水中的污染物。纳米材料的结构形貌和尺寸调控一直吸引着研究者的广泛关注,目的是使材料性能更优异。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的在于,解决目前氧化铟纳米球制备方法中制备工艺复杂、合成温度较高、反应时间较长的问题。

[0006] 本发明的另一个目的是,提供一种成本低的氧化铟纳米球材料。

[0007] 为了达到上述目的,本发明的技术方案是:

一种氧化铟纳米球的制备方法,依次包括下述步骤:

步骤一:配制分析纯的硝酸铟与尿素混合溶液,所述 1 毫摩尔硝酸铟与 1~5 毫摩尔的尿素混合,加入 35ml 溶剂溶解,所述溶剂是乙醇和/或乙二醇,经磁力搅拌后制成均匀无色透明溶液;

步骤二:将所述无色透明溶液转移至水热容器中,升温至 120~180℃,加热 1~12h,自然冷却后收集溶剂热产物;

步骤三:将溶剂热产物经洗涤、干燥得到氢氧化铟前驱物;

步骤四:将所述的氢氧化铟前驱物经高温焙烧制得氧化铟纳米球。

[0008] 所述步骤三中,具体是将所述步骤二中制备所得的溶剂热产物离心分离,用去离

子水和无水乙醇分别洗涤三次后,在 60 ~ 80℃空气中干燥 6 ~ 12 h。

[0009] 所述步骤四中的高温焙烧是指将所述步骤三中制备所得的氢氧化铟前驱物在马弗炉 300 ~ 600℃空气气氛下焙烧 60 ~ 240 min。

[0010] 所述制备方法制得的氧化铟纳米球。

[0011] 本发明采用的是溶剂热法,其有益效益是:

1、工艺简单:因为反应物为硝酸铟,在提供碱性条件下即尿素存在的条件下,在溶剂乙醇和 / 或乙二醇存在的条件下即可生成,无需其他物质;

2、合成温度较低,溶剂热合成的温度不超过 180 度;反应时间较短,在较短的时间(几个小时)内即可生成前驱物,反应条件不苛刻;

3、成本低,因此本发明产物可广泛应用于对含四环素废水的光降解中。

附图说明

[0012] 图 1 为用本发明所制备的溶剂热法制备的氧化铟的 X 射线衍射分析(XRD)图谱;

图 2 为用本发明所制备的氧化铟的场发射扫描电镜(SEM)下测试所得的图谱;

图 3 为用本发明所制备的氧化铟的光催化效果图。

具体实施方式

[0013] 下面结合实施例对本发明进行详细说明,以使本领域技术人员更好地理解本发明,但本发明并不局限于以下实施例。

[0014] 实施例 1

一种氧化铟(In_2O_3)纳米球的制备方法,是按照下述步骤进行:

步骤一:称取 1 毫摩尔的硝酸铟($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$)和 1 毫摩尔的尿素,配制硝酸铟与尿素混合溶液,溶解在 35mL 乙醇中,在磁力搅拌后配置成均匀无色透明溶液;

步骤二:步骤一所得的混合体系转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中,升温到 120 °C 温度下恒温 1h,自然冷却,得到溶剂热产物;

步骤三:将步骤二所得的溶剂热产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次;离心分离后的产物在 60℃空气中干燥 6 h,得到前驱物氢氧化铟($\text{In}(\text{OH})_3$);

步骤四:将步骤三所得的氢氧化铟($\text{In}(\text{OH})_3$)前驱物在马弗炉 300 °C 空气气氛下煅烧 60min,即可得到氧化铟(In_2O_3)纳米球。

[0015] 氧化铟(In_2O_3)纳米球在氙灯光源下对四环素的降解实验步骤如下:

光催化活性评价:在 GHX-2 型光化学反应仪(购自扬州大学科技城科技有限公司)中进行,将浓度为 20 mg/L 四环素模拟废水 100 mL 加入光催化仪器反应器中,然后加入该氧化铟(In_2O_3)纳米球光催化剂 0.1 g,在暗室使用磁力搅拌器反应 1 小时,达到反应吸附平衡后开始取样,然后开启曝气装置并开氙灯光源,曝气通入空气目的是保持催化剂处于悬浮或飘浮状态,氙灯光照过程中每间隔 10 min 取样,离心分离后取上层清液在四环素最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}}=357 \text{ nm}$ 处,使用 TU-1800 紫外可见分光光度计处测定样品吸光度,并通过公式: $D_c = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\%$ 算出光降解率,其中 A_0 为达到吸附平衡时四环素溶液的吸光度, A_t 为定时取样测定的四环素溶液的吸光度。

[0016] 氧化铟(In_2O_3)纳米球的 XRD 图谱见附图 1,产物形貌分析见附图 2,降解图见附图

3。

[0017] 附图 1 中各时段的衍射峰的位置和相对强度均与 JCPDS (粉末衍射标准联合委员会)卡片 (06-0416) 相吻合,且 XRD 图谱中没有其它衍射杂峰,说明本发明制备出的 In_2O_3 物相是纯的。

[0018] 附图 2 中,场发射扫描电镜 (SEM) 测试表明,在室温下,由溶剂热法所制备的氧化铟 (In_2O_3) 直径约为 400 ~ 800 nm。

[0019] 附图 3 中,光催化效果图显示所制备的氧化铟纳米球是在氙灯光源下对四环素的降解率达到 50.72%。

[0020] 实施例 2

一种氧化铟 (In_2O_3) 纳米球的制备方法,是按照下述步骤进行:

步骤一:称取 1 毫摩尔的硝酸铟 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$) 与 5 毫摩尔的尿素,溶解在 35mL 乙二醇中,在磁力搅拌后配置成均匀无色透明溶液;

步骤二:步骤一所得的混合体系转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中,升温到 180 °C 温度下恒温 12 h,自然冷却,得到溶剂热产物;

步骤三:将步骤二所得的溶剂热产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次;离心分离后的产物在 80°C 空气中干燥 12 h,得到前驱物氢氧化铟 ($\text{In}(\text{OH})_3$);

步骤四:将步骤三所得的氢氧化铟 ($\text{In}(\text{OH})_3$) 前驱物在马弗炉 600 °C 空气气氛下煅烧 240min,即可得到氧化铟 (In_2O_3) 纳米球。

[0021] 实施例 3

一种氧化铟 (In_2O_3) 纳米球的制备方法,是按照下述步骤进行:

步骤一:称取 1 毫摩尔的硝酸铟 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$) 与 1 毫摩尔的尿素,溶解在 20 mL 乙醇和 15mL 乙二醇中,在磁力搅拌后配置成均匀无色透明溶液;

步骤二:步骤一所得的混合体系转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中,升温到 120 °C 温度下恒温 1 h,自然冷却,得到溶剂热产物;

步骤三:将步骤 B 所得的溶剂热产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次;离心分离后的产物在 80°C 空气中干燥 12 h,得到前驱物氢氧化铟 ($\text{In}(\text{OH})_3$);

步骤四:将步骤三所得的氢氧化铟 ($\text{In}(\text{OH})_3$) 前驱物在马弗炉 600 °C 空气气氛下煅烧 240min,即可得到氧化铟 (In_2O_3) 纳米球。

[0022] 实施例 4

一种氧化铟 (In_2O_3) 纳米球的制备方法,是按照下述步骤进行:

步骤一:称取 1 毫摩尔的硝酸铟 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$) 与 5 毫摩尔的尿素,溶解在 20 mL 乙醇和 15mL 乙二醇中,在磁力搅拌后配置成均匀无色透明溶液;

步骤二:步骤一所得的混合体系转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中,升温到 180 °C 温度下恒温 10 h,自然冷却,得到溶剂热产物;

步骤三:将步骤二所得的溶剂热产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次;离心分离后的产物在 60°C 空气中干燥 6 h,得到前驱物氢氧化铟 ($\text{In}(\text{OH})_3$);

步骤四:将步骤三所得的氢氧化铟 ($\text{In}(\text{OH})_3$) 前驱物在马弗炉 300 °C 空气气氛下煅烧 60min,即可得到氧化铟 (In_2O_3) 纳米球。

[0023] 实施例 5

一种氧化铟(In_2O_3)纳米球的制备方法,是按照下述步骤进行:

步骤一:称取 1 毫摩尔的硝酸铟($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$)与 4 毫摩尔的尿素,溶解在 25 mL 乙醇和 10mL 乙二醇中,在磁力搅拌后配置成均匀无色透明溶液;

步骤二:步骤一所得的混合体系转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中,升温到 160 °C 温度下恒温 3 h,自然冷却,得到溶剂热产物;

步骤三:将步骤二所得的溶剂热产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次;离心分离后的产物在 70°C 空气中干燥 8 h,得到前驱物氢氧化铟($\text{In}(\text{OH})_3$);

步骤四:将步骤三所得的氢氧化铟($\text{In}(\text{OH})_3$)前驱物在马弗炉 400 °C 空气气氛下煅烧 120min,即可得到氧化铟(In_2O_3)纳米球。

[0024] 实施例 6

一种氧化铟(In_2O_3)纳米球的制备方法,是按照下述步骤进行:

步骤一:称取 1 毫摩尔的 硝酸铟($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$)与 4 毫摩尔的尿素,溶解在 15 mL 乙醇和 25mL 乙二醇中,在磁力搅拌后配置成均匀无色透明溶液;

步骤二:步骤一所得的混合体系转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中,升温到 180 °C 温度下恒温 5h,自然冷却,得到溶剂热产物;

步骤三:将步骤二所得的溶剂热产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次;离心分离后的产物在 60°C 空气中干燥 8h,得到前驱物氢氧化铟($\text{In}(\text{OH})_3$);

步骤四:将步骤三所得的氢氧化铟($\text{In}(\text{OH})_3$)前驱物在马弗炉 500 °C 空气气氛下煅烧 240 min,即可得到氧化铟(In_2O_3)纳米球。

[0025] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

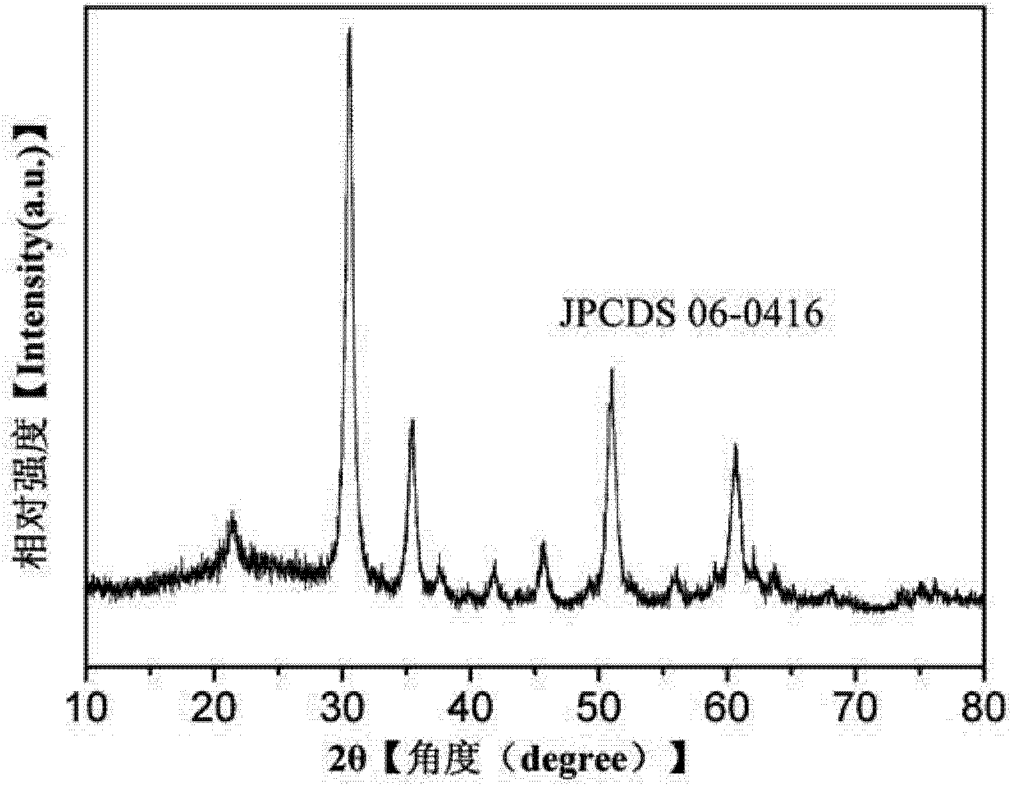


图 1

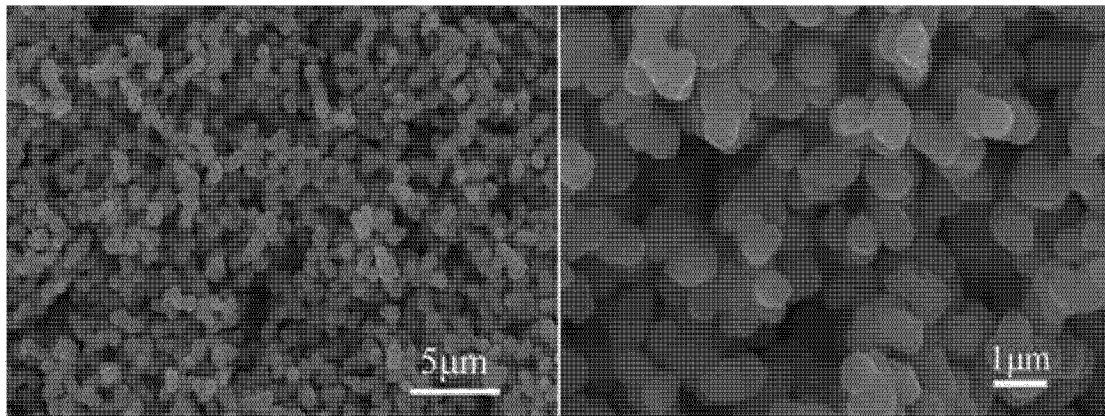


图 2

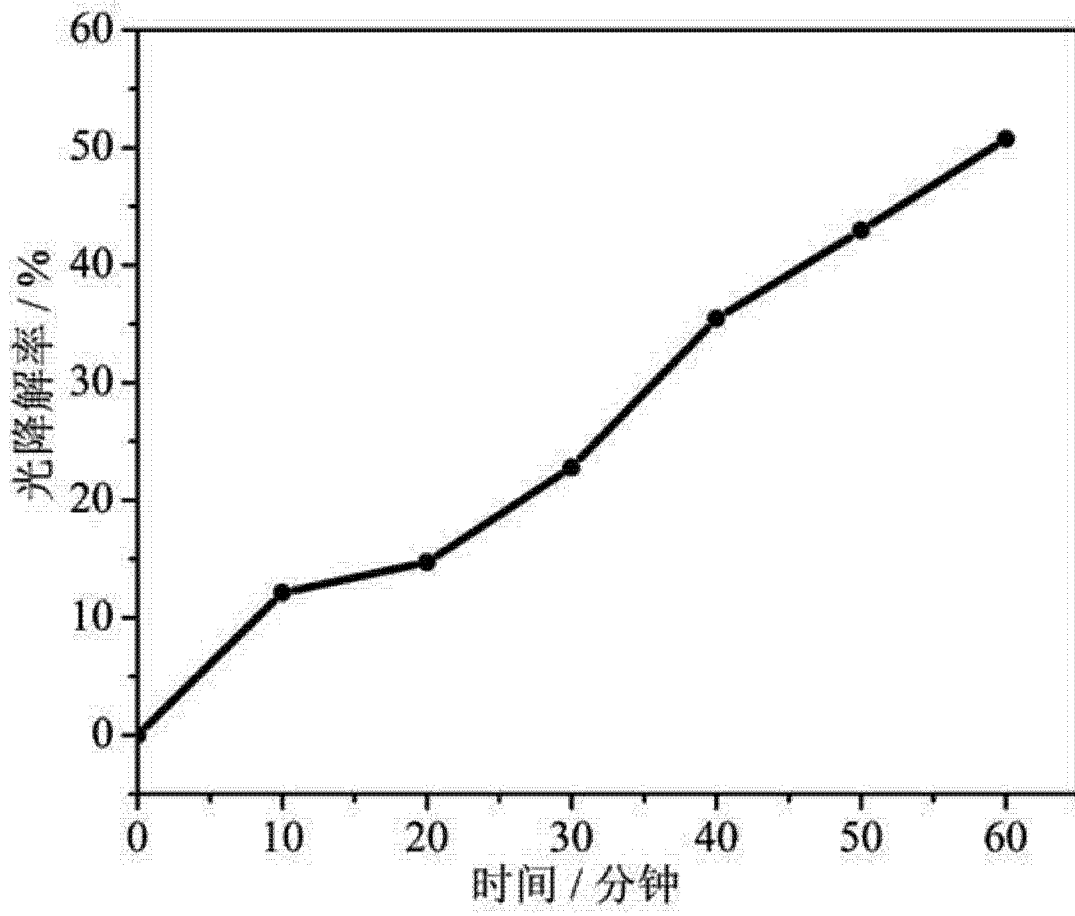


图 3