

高品质半导体发光材料ZnO纳米囊的制备方法

申请号：[200610037630.1](#)

申请日：2006-01-06

申请(专利权)人 [扬州大学](#)
地址 [225009江苏省扬州市江阳中路36号](#)
发明(设计)人 [张永才](#) [吴晓](#) [张明](#) [胡效亚](#)
主分类号 [C09K11/08\(2006.01\)I](#)
分类号 [C09K11/08\(2006.01\)I](#)
公开(公告)号 [1818013](#)
公开(公告)日 [2006-08-16](#)
专利代理机构 [南京中新达专利代理有限公司](#)
代理人 [孙鸥](#)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610037630.1

[43] 公开日 2006年8月16日

[11] 公开号 CN 1818013A

[22] 申请日 2006.1.6

[21] 申请号 200610037630.1

[71] 申请人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市江阳中路 36 号

[72] 发明人 张永才 吴晓 张明 胡效亚

[74] 专利代理机构 南京中新达专利代理有限公司

代理人 孙鸥

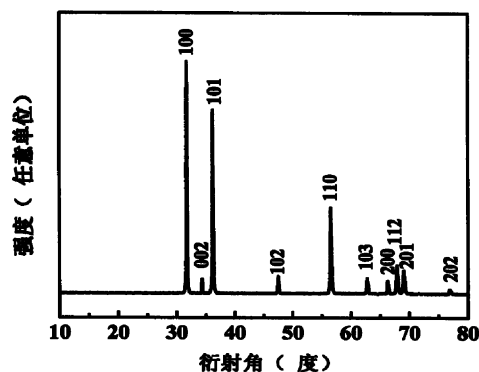
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 5 页

[54] 发明名称

高品质半导体发光材料 ZnO 纳米囊的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种高品质半导体发光材料 ZnO 纳米囊的制备方法。本发明选取醋酸锌粉末到双氧水中搅拌溶解，调节其 pH 值约为 8~11，放入密闭高压反应釜中，在 190~200℃ 及自身压力下水热反应 12~18 小时，晶化产物经抽滤后用去离子水洗涤，干燥，即得所需产物。解决了模板法工艺复杂、条件苛刻、成本高、提纯难且大小受限于模板尺寸等和化学气相沉积法需贵金属催化剂，设备昂贵、能耗较高，难以控制，重复性不好，产率低、颗粒大，难以规模化生产等缺陷。本发明原料便宜、无毒、无污染，无须模板和催化剂，工艺简化，成本低，易于规模化生产，产品纯六方相、粒径分布范围窄、具有优良光致发光性能的 ZnO 纳米囊，无其它有机物和金属离子污染。



1. 一种高品质半导体发光材料 ZnO 纳米囊的制备方法, 其特征在于步骤如下:
 - (1) 选取醋酸锌粉末, 加入到双氧水溶液中充分搅拌溶解;
 - (2) 调节其 pH 值为 8~11;
 - (3) 将其放入密闭的高压反应釜中, 在 190~200℃及自身压力下水热反应 12~18 小时;
 - (4) 晶化产物经抽滤后, 用去离子水洗涤, 干燥, 即得所需产物。
2. 根据权利要求 1 所述的一种高品质半导体发光材料 ZnO 纳米囊的制备方法, 其特征在于步骤(1)双氧水溶液的浓度为 3~30%。
3. 根据权利要求 1 所述的一种高品质半导体发光材料 ZnO 纳米囊的制备方法, 其特征在于步骤(2)用氨水调节其 pH 值。
4. 根据权利要求 1 所述的一种高品质半导体发光材料 ZnO 纳米囊的制备方法, 其特征在于步骤(4)产物的形貌呈纳米囊状。

高品质半导体发光材料 ZnO 纳米囊的制备方法

技术领域

本发明涉及一种高品质半导体发光材料 ZnO 纳米囊的制备方法，属于半导体发光材料领域。

背景技术

目前，纳米 ZnO 得到了广泛应用，可用于制造气体传感器、荧光体、变阻器、紫外线遮蔽材料、图象记录材料、压电材料、压敏材料、高效催化剂、化妆品和涂料等。这是因为纳米 ZnO 的粒径介于 1~100 nm 之间，是一种新型多功能精细无机产品，其粒子尺寸小，比表面积大，纳米 ZnO 表现出许多不同于块体 ZnO 的特殊性质，如小尺寸效应、表面效应、量子效应、非迁移性、荧光性、压电性、吸收和散射紫外线能力等。

ZnO 纳米囊由于具有中空结构、低密度、较好的过滤性、更大的比表面积、特殊的极性及光学性质，因而更是具有特殊的用途。例如，在医学和制药学领域，ZnO 纳米囊可作为药物传递的载体、胶囊及支撑物；在材料领域，ZnO 纳米囊可作为“笼反应器”使化学反应在有限的空间进行、催化剂、隔音材料、轻质填充材料，等等。

在本发明之前，在国内外范围内制备 ZnO 纳米囊或空心球所采用的方法之一是模板法，该法需要利用单分散性的微乳液微球、聚苯乙烯微球或者其它的一些聚合物微球作为模板（核），接着通过化学的

方法在这些模板表面沉积上适当厚度的 ZnO 层(壳), 然后通过加热、煅烧使高分子或聚合物微球分解为 H₂O 和 CO₂ 等小分子除去, 或者加入一定的溶剂如四氢呋喃或二甲亚砜, 将核粒子溶解出来, 而不破坏壳粒子, 从而得到具有中空结构的 ZnO 纳米囊或空心球。由于该方法需要使用模板, 具有生产工艺复杂, 工艺条件要求苛刻, 生产成本低, 产品难以提纯并且其大小受限于模板的尺寸等缺点。方法之二是采用化学气相沉积法, 该法的不足之处主要是需要贵金属催化剂, 生产设备昂贵, 反应温度和能耗较高, 条件难以控制, 重复性不好, 而且产品的产率低、颗粒大 (> 100 nm), 难以进行规模化工业生产。

发明内容

本发明的目的就在于克服上述缺陷, 发明、研制一种新的制备高品质发光材料 ZnO 纳米囊的方法。

本发明的技术方案是:

一种高品质半导体发光材料 ZnO 纳米囊的制备方法, 其主要技术特征在于步骤如下:

- (1) 选取醋酸锌粉末, 加入到双氧水溶液中充分搅拌溶解;
- (2) 调节其 pH 值约为 8~11;
- (3) 将其放入密闭的高压反应釜中, 在 190~200℃ 及自身压力下水热反应 12~18 小时;
- (4) 晶化产物经抽滤后, 用去离子水洗涤, 干燥, 即得所需产物。

本发明的优点和效果在于原材料便宜、易得、无毒或低毒, 无污

染，无须模板和催化剂，生产工艺简化，工艺条件要求范围宽，反应温度和能耗较低，整个生产成本也低，易于进行产业化规模生产，并且制备出的产品是纯六方相、粒径分布范围窄、具有优良光致发光性能的 ZnO 纳米囊，无其它有机物和金属离子污染，并且可以用于制造多种新型功能材料。

本发明的优越之处在下面的附图说明和具体实施方式中将进一步进行阐述。

附图说明

图 1——本发明实施例 1 所制备的 ZnO 粉末产品的 X-射线衍射图。

图 2——本发明实施例 1 所制备的 ZnO 粉末产品的透射电镜照片图。

图 3——本发明实施例 1 所制备的 ZnO 粉末产品的荧光光谱图。

图 4——本发明实施例 2 所制备的 ZnO 粉末产品的 X-射线衍射图。

图 5——本发明实施例 2 所制备的 ZnO 粉末产品的透射电镜照片图。

图 6——本发明实施例 2 所制备的 ZnO 粉末产品的荧光光谱图。

图 7——本发明实施例 3 所制备的 ZnO 粉末产品的 X-射线衍射图。

图 8——本发明实施例 3 所制备的 ZnO 粉末产品的透射电镜照片图。

图 9——本发明实施例 3 所制备的 ZnO 粉末产品的荧光光谱图。

具体实施方式

实施例 1:

选取 1 克醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 粉末, 加入到浓度为 3% 的双氧水 (H_2O_2) 溶液中充分搅拌溶解; 待溶解彻底后用氨水调节其 pH 值为 10, 然后将其放入密闭的高压反应釜中, 在 200°C 及自身压力下进行水热反应 12 h; 将固体产物抽滤出, 再用蒸馏水洗涤, 干燥, 即得所需产物 ZnO 纳米囊。

如图 1、图 2、图 3 所示, 采用日本 Rigaku D/Max-3C X-射线粉末衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 1.5406\text{\AA}$) 测定所制备材料的晶体结构; 采用荷兰 Philips 公司 Tecnai12 型透射电子显微镜 (TEM, 120 kV) 对产物的形貌与尺寸进行观察; 采用日本 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测试产品的发光性能, 室温下选用 Xe 灯做激发光源, 激发波长为 325 nm。

试验结果表明:

图 1: 本发明实施例 1 所制产品的 X-射线衍射图。其所有 X-射线衍射峰从左到右分别对应于六方相 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(202) 晶面, 说明实施例 1 所制产品为纯六方相 ZnO。

图 2: 本发明实施例 1 所制 ZnO 产品的透射电镜照片。从该图可知, 所制 ZnO 产品的颗粒呈空心囊状结构, 直径大小约为 25~69 nm, 粒径分布范围较窄。

图 3: 本发明实施例 1 所制 ZnO 纳米囊产品的荧光光谱图。从该图可知, 在 325 nm 的激光激发下, ZnO 纳米囊产品的荧光光谱在 396 nm 处出现一个较强的荧光发射峰, 无其它明显的缺陷荧光发射峰出现, 说明产品的结晶性较好, 其晶体结构中具有的氧空位和其它缺陷极少。

实施例 2:

选取 1 克醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 粉末, 加入到浓度为 30% 的双氧水 (H_2O_2) 溶液中充分搅拌溶解; 待溶解彻底后用氨水调节其 pH 值为 8, 然后将其放入密闭的高压反应釜中, 在 200℃ 及自身压力下进行水热反应 12 h; 将固体产物抽滤出, 再用蒸馏水洗涤, 干燥, 即得所需产物 ZnO 纳米囊。

如图 4、图 5、图 6 所示, 采用日本 Rigaku D/Max-3C X-射线粉末衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 1.5406\text{\AA}$) 测定所制备材料的晶体结构; 采用荷兰 Philips 公司 Tecnai12 型透射电子显微镜 (TEM, 120 kV) 对产物的形貌与尺寸进行观察。采用日本 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测试产品的发光性能, 室温下选用 Xe 灯做激发光源, 激发波长为 325 nm。

试验结果表明:

图 4: 本发明实施例 2 所制产品的 X-射线衍射图。其所有 X-射线衍射峰从左到右分别对应于六方相 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(202) 晶面, 说明实施例 2 所制产品为纯六方相 ZnO。

图 5: 本发明实施例 2 所制 ZnO 产品的透射电镜照片。从该图可知, 所制 ZnO 产品的颗粒呈空心囊状结构, 直径大小约为 30~43 nm, 粒径分布范围窄。

图 6: 本发明实施例 2 所制 ZnO 纳米囊产品的荧光光谱图。从该图可知, 在 325 nm 的激光激发下, ZnO 纳米囊产品的荧光光谱在约 396 nm 处出现一个较强的荧光发射峰, 无其它明显的缺陷荧光发射峰出现, 说明产品的结晶性较好, 其晶体结构中具有的氧空位和其它缺陷极少。

实施例 3:

选取 1 克醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 粉末, 加入到浓度为 3% 的双氧水 (H_2O_2) 溶液中充分搅拌溶解; 待溶解彻底后用氨水调节其 pH 值为 9, 然后将其放入密闭的高压反应釜中, 在 190°C 及自身压力下进行水热反应 18 h; 将固体产物抽滤出, 再用蒸馏水洗涤, 干燥, 即得所需产物 ZnO 纳米囊。

如图 7、图 8、图 9 所示, 采用日本 Rigaku D/Max-3C X-射线粉末衍射仪 (Cu K α 辐射, $\lambda = 1.5406\text{\AA}$) 测定所制备材料的晶体结构; 采用荷兰 Philips 公司 Tecnai12 型透射电子显微镜 (TEM, 120 kV) 对产物的形貌与尺寸进行观察; 采用日本 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测试产品的发光性能, 室温下选用 Xe 灯做激发光源, 激发波长为 325 nm。

试验结果表明:

图 7: 本发明实施例 3 所制产品的 X-射线衍射图。其所有 X-射

线衍射峰从左到右分别对应于六方相 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(202) 晶面, 说明实施例 3 所制产品为纯六方相 ZnO。

图 8: 本发明实施例 3 所制产品的透射电镜照片。从该图可知, 所制 ZnO 产品的颗粒呈空心囊状结构, 直径大小多为 18~30 nm, 粒径分布范围窄。

图 9: 本发明实施例 3 所制得产品的荧光光谱图。从该图可知, 在 325 nm 的激光激发下, ZnO 纳米囊产品的荧光光谱在约 396 nm 处出现一个较强的荧光发射峰, 无其它明显的缺陷荧光发射峰出现, 说明产品的结晶性较好, 其晶体结构中具有的氧空位和其它缺陷极少。

根据上述研究结果可知: 纯六方相、结晶性好、粒径范围分布均一的 ZnO 纳米囊产品具有优良的光致发光性能, 属于高品质半导体发光材料。

显然, 从上述实施步骤、数据、图表分析得知, 本发明优于现有的模板法、化学气相沉积法等制备方法。

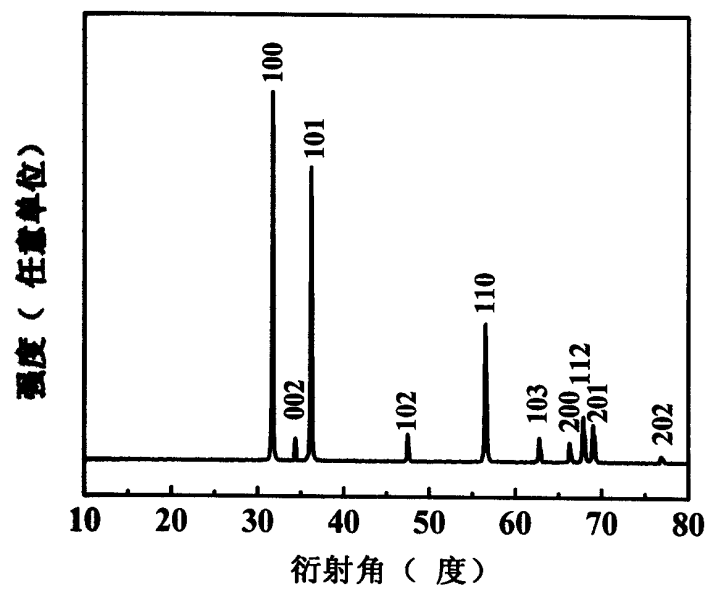


图 1

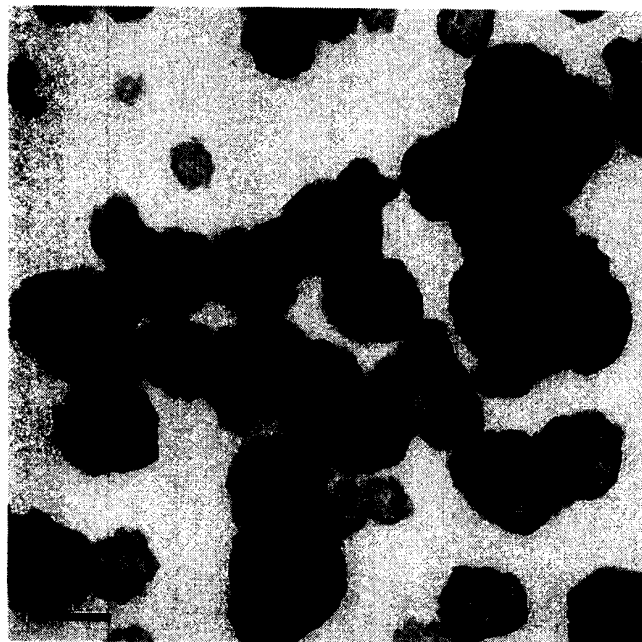


图 2

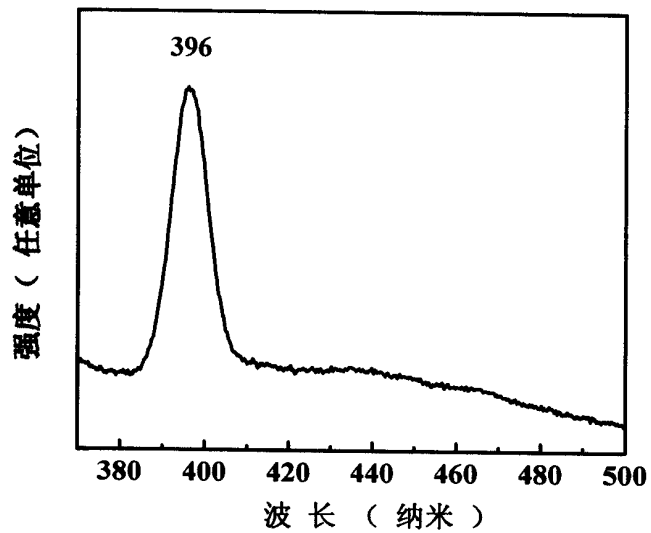


图 3

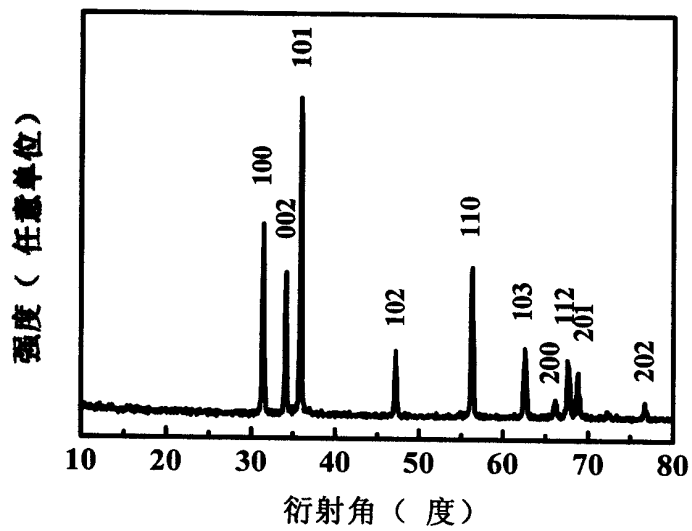


图 4

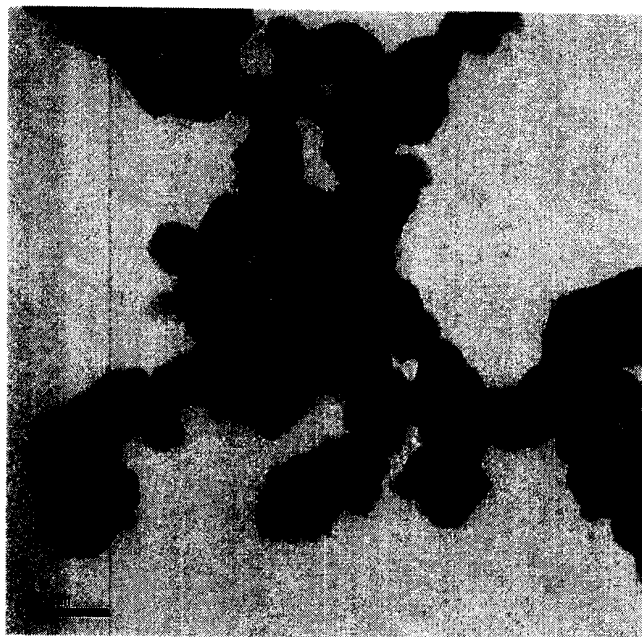


图 5

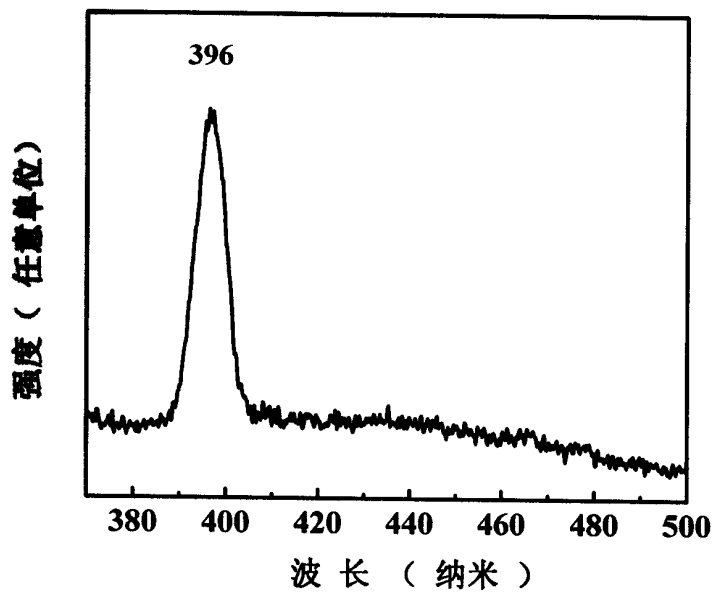


图 6

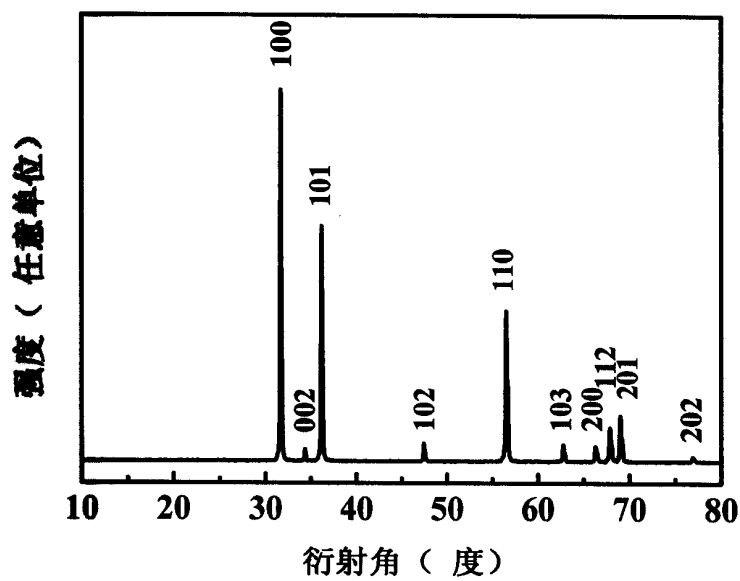


图 7

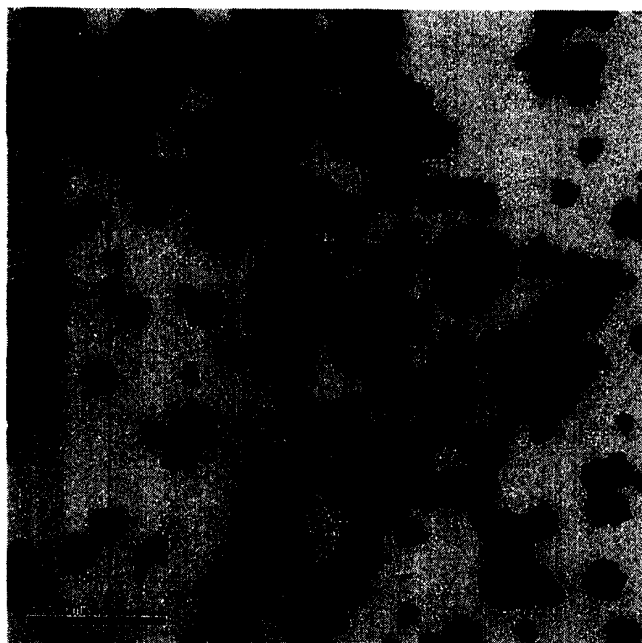


图 8

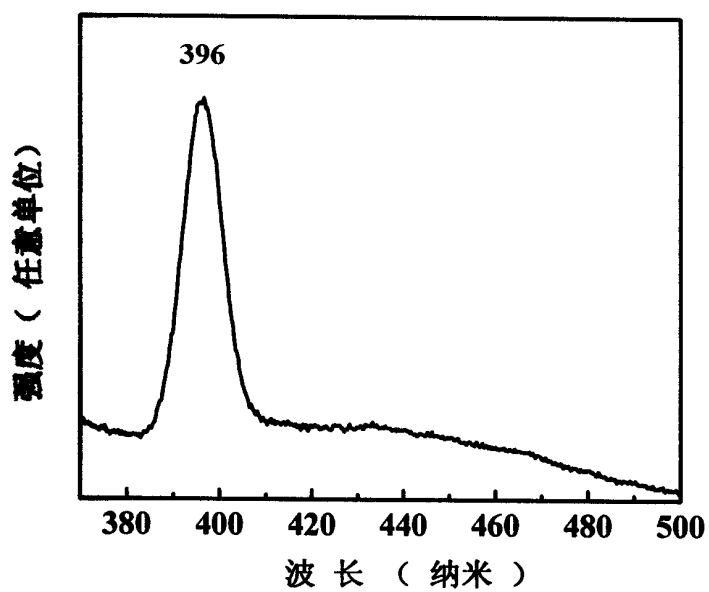


图 9