

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610040422.7

[51] Int. Cl.

C01B 33/20 (2006.01)

C30B 29/34 (2006.01)

C30B 29/62 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 11 月 14 日

[11] 公开号 CN 101070162A

[22] 申请日 2006.5.12

[21] 申请号 200610040422.7

[71] 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市 1110 信箱

[72] 发明人 魏青 孟国文 安小红 郝玉峰  
张立德

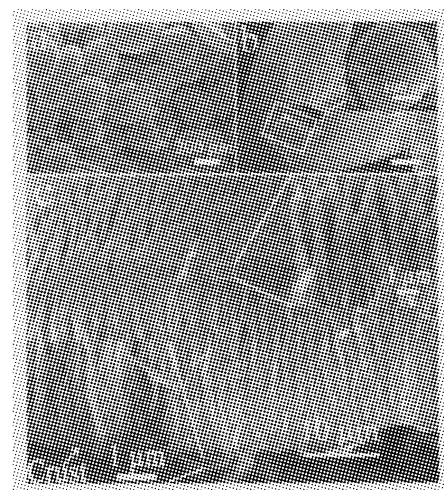
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称

径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球及其制备方法。空心球包括氧化锌空心球，特别是氧化锌空心球内沿其径向密排着硅酸锌纳米线，其长度为 15 ~ 25  $\mu\text{m}$ 、直径为 80 ~ 100nm；方法包括气相沉积法，特别是制备步骤为 (1) 先将碳酸盐和碳粉按 2 : 0.8 ~ 1.2 的摩尔比相混合，再于该混合物上覆盖厚度为 1 ~ 3mm 的锌粉，(2) 先将覆有锌粉的混合物与硅片一起于 400 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$  下在氩气氛中保温 3 ~ 7 分钟，再将其于 900 ~ 1100 $^{\circ}\text{C}$  下在氩气氛中保温 1 ~ 3 小时，制得径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球，所述的碳酸盐为碳酸锌或碳酸镁或碳酸锰，所述的覆有锌粉的混合物与硅片间的距离为 6 ~ 10cm。它可广泛地用于



1、一种径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球，包括氧化锌空心球，其特征在于：所说氧化锌空心球内沿其径向密排着硅酸锌纳米线，所说硅酸锌纳米线的长度为  $15 \sim 25\mu\text{m}$ 、直径为  $80 \sim 100\text{nm}$ 。

2、根据权利要求1所述的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球，其特征是氧化锌空心球的壳层厚度为  $90 \sim 110\text{nm}$ 、直径为  $190 \sim 210\mu\text{m}$ 。

3、根据权利要求1所述的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球的制备方法，包括气相沉积法，其特征在于是按以下步骤完成的：

(1) 先将碳酸盐和碳粉按  $2: 0.8 \sim 1.2$  的摩尔比相混合，再于该混合物上覆盖厚度为  $1 \sim 3\text{mm}$  的锌粉；

(2) 先将覆有锌粉的混合物与硅片一起置于  $400 \sim 500^\circ\text{C}$  下在氩气氛中保温  $3 \sim 7$  分钟，再将其于  $900 \sim 1100^\circ\text{C}$  下在氩气氛中保温  $1 \sim 3$  小时，制得径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球。

4、根据权利要求3所述的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球的制备方法，其特征是碳酸盐为碳酸锌或碳酸镁或碳酸锰。

5、根据权利要求3所述的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球的制备方法，其特征是碳粉的目数为  $100 \sim 500$  目。

6、根据权利要求3所述的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球的制备方法，其特征是锌粉的目数为  $150 \sim 250$  目。

7、根据权利要求3所述的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球的制备方法，其特征是覆有锌粉的混合物与硅片间的距离为  $6 \sim 10\text{cm}$ 。

8、根据权利要求3所述的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球的制备方法，其特征是升温至  $400 \sim 500^\circ\text{C}$  或  $900 \sim 1100^\circ\text{C}$  的升温速率为  $90 \sim 110^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

9、根据权利要求3所述的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球的制备方法，其特征是氩气的流速为  $15 \sim 25\text{sccm}$ 。

## 径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球及其制备方法

**技术领域** 本发明涉及一种复合空心球及制法，尤其是径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球及其制备方法。

**背景技术** 空心球结构因具有低密度、高的比表面积以及独特的光、电和表面特性而使其在许多领域有着广泛的应用，如可作为催化剂，容器，人造细胞，化学传感器，吸附剂等。尤为采用一维或二维纳米材料组装形成的空心球状结构更是有着极好的应用前景，目前，人们为了获得它，作了一些尝试和努力，如在2005年12月14日公开的中国发明专利申请公开说明书CN 1706774A中披露的一种“以锌粉为原料的氧化锌空心球的制备方法”。它是以工业大规模生产的锌粉为初始原料，以湿化学方法为基础，先在液相中形成 $Zn(OH)_2$ 包裹Zn的复合粒子，再通过 $600\sim 900^\circ C$ 煅烧这种具有包裹结构的复合粒子而最终形成氧化锌空心球。但是，这种制备方法存在着不足之处，首先，制备出的空心球仅为同种材料氧化锌构成，使其的应用范围受到了一定的限制；其次，制备方法未能制得在氧化锌空心球内壳中生成由不同材料组成的复合结构；再次，使用的原料有酸、氨水等有机物，对环境会造成污染，且制备工艺须历经抽滤、洗涤、干燥和煅烧的复杂过程，方能制得氧化锌空心球，不仅工艺复杂，还耗能费时，使生产成本难以降低，不利于工业化实施和产品的商业化应用。

**发明内容** 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处，提供一种实用，使用方便的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球及其制备方法。

径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球包括氧化锌空心球，特别是所说氧化锌空心球内沿其径向密排着硅酸锌( $Zn_2SiO_4$ )纳米线，所说硅酸锌纳米线的长度为 $15\sim 25\mu m$ 、直径为 $80\sim 100nm$ 。

作为径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球的进一步改进，所述的氧化锌空心球的壳层厚度为 $90\sim 110nm$ 、直径为 $190\sim 210\mu m$ 。

径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球的制备方法包括气相沉积法，

特别是它是按以下步骤完成的(1) 先将碳酸盐和碳粉按 2: 0.8~1.2 的摩尔比相混合, 再于该混合物上覆盖厚度为 1~3mm 的锌粉;(2) 先将覆有锌粉的混合物与硅片一起置于 400~500℃下在氩气氛中保温 3~7 分钟, 再将其于 900~1100℃下在氩气氛中保温 1~3 小时, 制得径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球。

作为径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球的制备方法的进一步改进, 所述的碳酸盐为碳酸锌或碳酸镁或碳酸锰; 所述的碳粉的目数为 100~500 目; 所述的锌粉的目数为 150~250 目; 所述的覆有锌粉的混合物与硅片间的距离为 6~10cm; 所述的升温至 400~500℃或 900~1100℃的升温速率为 90~110℃/min; 所述的氩气的流速为 15~25sccm。

相对于现有技术的有益效果是, 其一, 对制得的复合空心球分别使用场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X-射线能谱仪和荧光光谱仪进行表征, 从得到的扫描电镜照片、透射电镜照片、X-射线能谱图和荧光光谱图可知, 复合空心球为球形外壳的内表面上沿径向方向生长着密排的纳米尺度的线状物, 其中, 球形外壳的壳层厚度为 90~110nm、球的直径为 190~210 $\mu\text{m}$ , 线状物的长度为 15~25 $\mu\text{m}$ 、直径为 80~100nm。复合空心球的球壳的化学成分为氧化锌, 球内的纳米线的化学成分为硅酸锌, 该硅酸锌纳米线的直径均匀、结晶良好, 无缺陷存在, 且其生长方向为  $[110]$  方向。当用输出波长为 325nm 的激光作为激发光源来照射复合空心球时, 氧化锌球壳层有两个明显的发光峰, 一个为 390nm 的紫外发光峰、另一个为绿色发光带, 绿色发光带的位置约在 510nm 处, 而空心球内部的硅酸锌纳米线则只有一个发光峰, 峰位位于 520nm 处, 这均说明了复合空心球是由两种不同的发光材料组成的; 其二, 本制备方法所用的原料均无污染, 方法的工艺简单、无污染物排放, 制备的周期短、能耗少、成本低, 属于绿色合成技术, 适于工业化生产和产品的商业化应用; 其三, 碳酸盐选用碳酸锌或碳酸镁或碳酸锰, 均可制备出具有相同形貌和化学组成的复合空心球, 从而提供了一种较为通用的制备径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球的方法。

附图说明 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

图 1 是对制得的复合空心球使用 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜

(SEM)观测后摄得的照片,其中,图1(a)为复合空心球的总体形貌,从中可以看到大量的微米级球状物堆积在一起。图1(b)为单个球状物的SEM照片,对该球状物的破裂处进行仔细观察,可知该球状物为空心球,其壳层为纳米级尺寸。图1(c)为对图1(b)中的方框区域进行较大倍数的电镜观察后得到的SEM照片,由照片可看出,沿径向方向生长的密排纳米线生长在空心球的内壳层,由其可获知纳米线的长度和直径,该照片右上角的插图为对纳米线顶端进行观察的照片,由其可看出纳米线的直径均匀且规则排列,由该照片左下角的插图可看出纳米线是生长在空心球外壳层的内表面上的;

图2是对图1中所示的复合空心球内的纳米线使用Hitachi 800型透射电子显微镜(TEM)和JEOL 2010型高分辨透射电子显微镜(TEM)观测后所拍摄的照片和其所附带的X射线能谱仪(EDS)所得的谱图,其中,图2(a)为一束纳米线的TEM照片。图2(b)为对图2(a)所示的纳米线的能谱图,由该谱图可以看出所得的纳米线的化学成分为 $Zn_2SiO_4$ 。图2(c)为单根纳米线的高分辨TEM照片,其右上角的插图为所对应的电子衍射图,由其可看出,该纳米线的结晶良好,无缺陷存在,并且其生长方向为 $[110]$ 方向;

图3是对图1中所示的复合空心球使用Jobin-Yvon型荧光光谱仪进行的光致发光测试后所得到的荧光光谱图,其中,纵坐标均为相对强度,横坐标均为波长。图3(a)为空心球氧化锌外壳层的发光曲线,图3(b)为空心球内部硅酸锌纳米线的发光曲线。

具体实施方式 实施例1:完成步骤如下,1)先将碳酸盐和碳粉按2:0.8的摩尔比相混合,其中,碳酸盐选用碳酸锌,碳粉的目数为100目。再于该混合物上覆盖厚度为1mm的目数为150目的锌粉。2)先将覆有锌粉的混合物与硅片一起置于400℃下在氩气氛中保温7分钟,其中,覆有锌粉的混合物与硅片间的距离为6cm,由室温升温至400℃的升温速率为90℃/min,氩气氛为氩气的流速为15sccm。再将其于900℃下在氩气氛中保温3小时,其中,升温至900℃的升温速率为90℃/min,氩气氛为氩气的流速为15sccm。制得如图1、图2和如图3中曲线所示的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球。

实施例2:完成步骤如下,1)先将碳酸盐和碳粉按2:0.9的摩尔比相

混合，其中，碳酸盐选用碳酸锌，碳粉的目数为 200 目。再于该混合物上覆盖厚度为 1.5mm 的目数为 175 目的锌粉。2) 先将覆有锌粉的混合物与硅片一起置于 425℃ 下在氩气氛中保温 6 分钟，其中，覆有锌粉的混合物与硅片间的距离为 7cm，由室温升温至 425℃ 的升温速率为 95℃/min，氩气氛为氩气的流速为 17.5sccm。再将其于 950℃ 下在氩气氛中保温 2.5 小时，其中，升温至 950℃ 的升温速率为 95℃/min，氩气氛为氩气的流速为 17.5sccm。制得如图 1、图 2 和如图 3 中曲线所示的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球。

实施例 3: 完成步骤如下，1) 先将碳酸盐和碳粉按 2: 1 的摩尔比相混合，其中，碳酸盐选用碳酸锌，碳粉的目数为 300 目。再于该混合物上覆盖厚度为 2mm 的目数为 200 目的锌粉。2) 先将覆有锌粉的混合物与硅片一起置于 450℃ 下在氩气氛中保温 5 分钟，其中，覆有锌粉的混合物与硅片间的距离为 8cm，由室温升温至 450℃ 的升温速率为 100℃/min，氩气氛为氩气的流速为 20sccm。再将其于 1000℃ 下在氩气氛中保温 2 小时，其中，升温至 1000℃ 的升温速率为 100℃/min，氩气氛为氩气的流速为 20sccm。制得如图 1、图 2 和如图 3 中曲线所示的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球。

实施例 4: 完成步骤如下，1) 先将碳酸盐和碳粉按 2: 1.1 的摩尔比相混合，其中，碳酸盐选用碳酸锌，碳粉的目数为 400 目。再于该混合物上覆盖厚度为 2.5mm 的目数为 225 目的锌粉。2) 先将覆有锌粉的混合物与硅片一起置于 475℃ 下在氩气氛中保温 4 分钟，其中，覆有锌粉的混合物与硅片间的距离为 9cm，由室温升温至 475℃ 的升温速率为 105℃/min，氩气氛为氩气的流速为 22.5sccm。再将其于 1050℃ 下在氩气氛中保温 1.5 小时，其中，升温至 1050℃ 的升温速率为 105℃/min，氩气氛为氩气的流速为 22.5sccm。制得如图 1、图 2 和如图 3 中曲线所示的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球。

实施例 5: 完成步骤如下，1) 先将碳酸盐和碳粉按 2: 1.2 的摩尔比相混合，其中，碳酸盐选用碳酸锌，碳粉的目数为 500 目。再于该混合物上覆盖厚度为 3mm 的目数为 250 目的锌粉。2) 先将覆有锌粉的混合物与硅片一起置于 500℃ 下在氩气氛中保温 3 分钟，其中，覆有锌粉的混合物与硅片间

的距离为 10cm，由室温升温至 500℃的升温速率为 110℃/min，氩气氛为氩气的流速为 25sccm。再将其于 1100℃下在氩气氛中保温 1 小时，其中，升温至 1100℃的升温速率为 110℃/min，氩气氛为氩气的流速为 25sccm。制得如图 1、图 2 和如图 3 中曲线所示的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球。

再分别选用碳酸盐中的碳酸镁或碳酸锰，重复上述实施例 1~5，同样制得如图 1、图 2 和如图 3 中曲线所示的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球。

显然，本领域的技术人员可以对本发明的径向密排硅酸锌纳米线构成的复合空心球及其制备方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样，倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内，则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

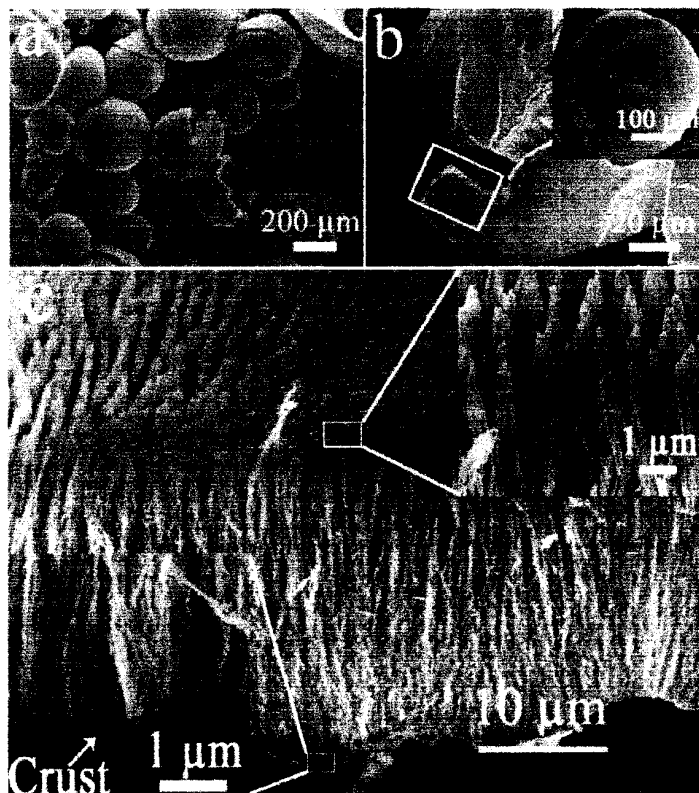
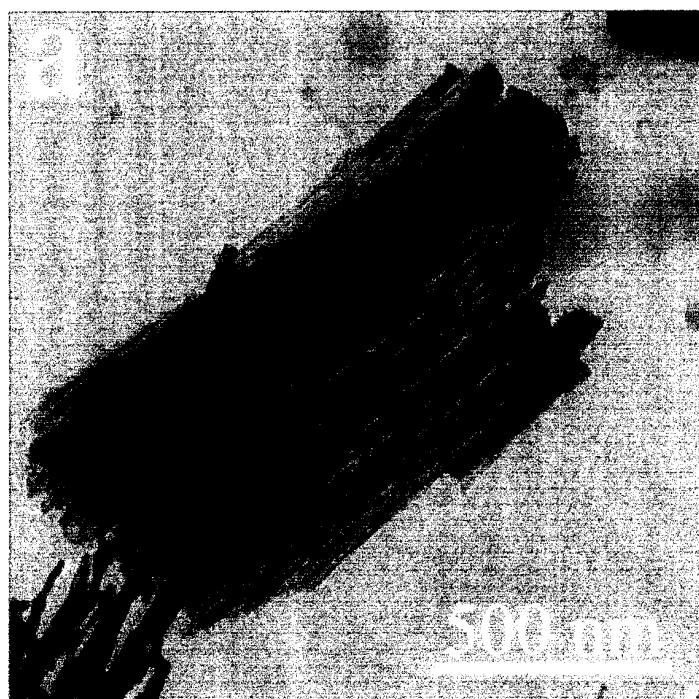


图 1





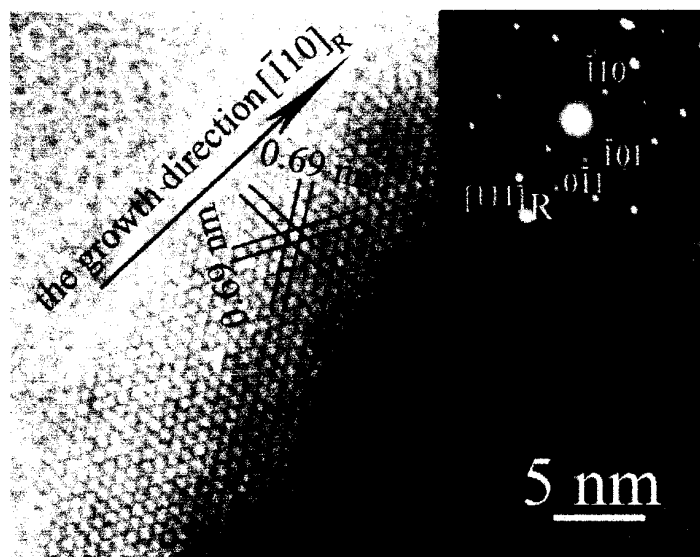
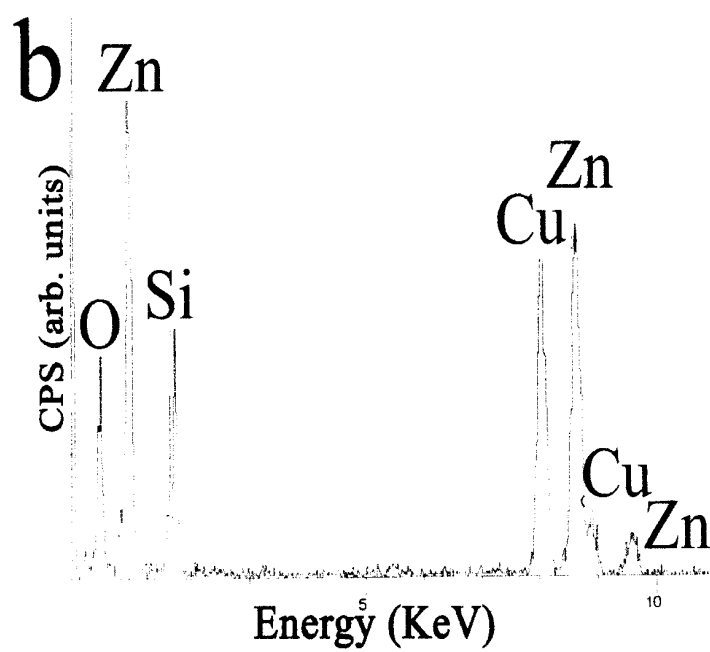


图 2

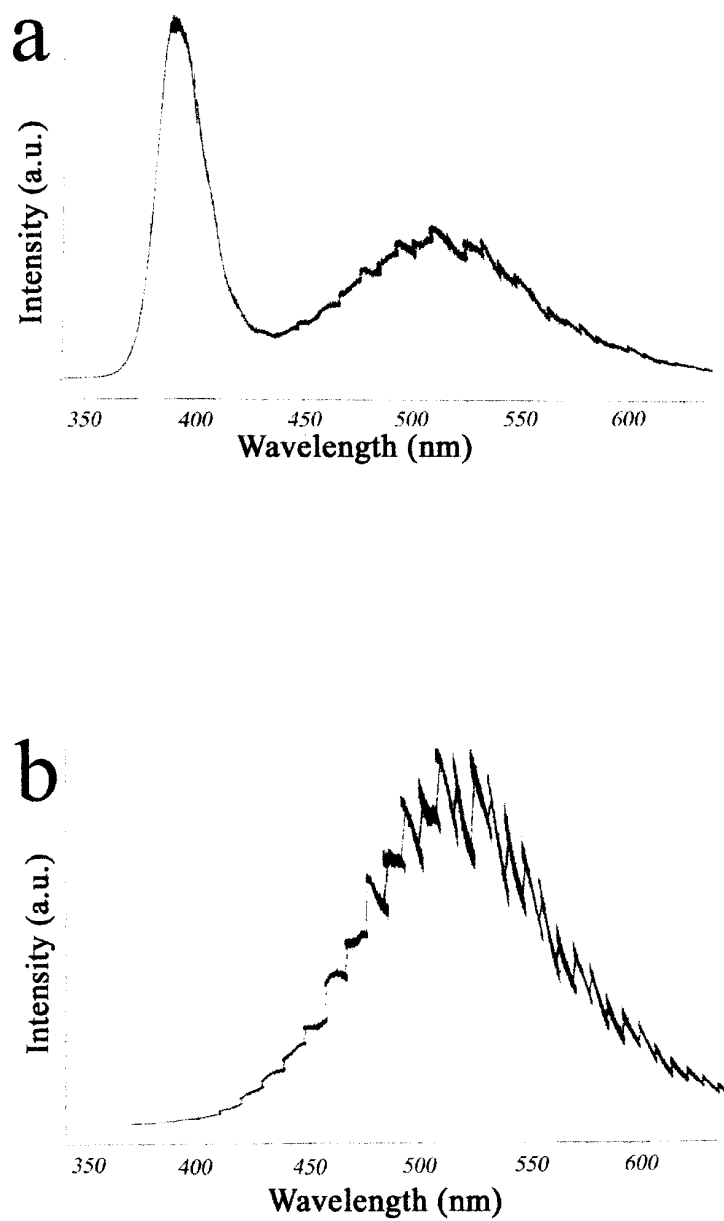


图 3