



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104843647 B

(45)授权公告日 2017.11.17

(21)申请号 201510163052.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.04.09

C01B 13/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 兰瑾耀

申请公布号 CN 104843647 A

(43)申请公布日 2015.08.19

(73)专利权人 中国工程物理研究院核物理与化  
学研究所

地址 621999 四川省绵阳市919信箱220分  
箱

(72)发明人 杨桂霞 王仕发 庞元龙 安友  
曾凡松 李闯 刘许强 曾光  
李晓燕

(74)专利代理机构 中国工程物理研究院专利中  
心 51210

代理人 翟长明 韩志英

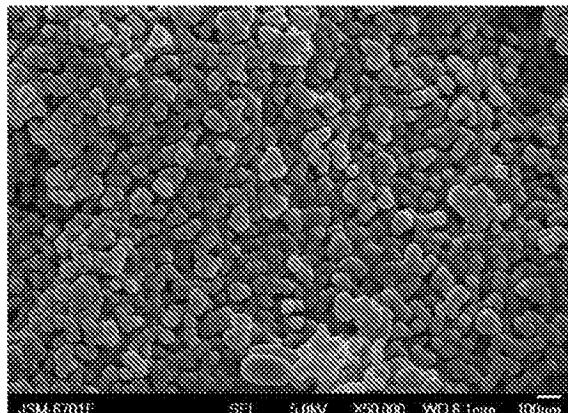
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种纳米金属氧化物的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种纳米金属氧化物及其制  
备方法,本发明属于纳米无机化合物光催化材  
料、染料制造工艺领域。本发明选用含金属离子  
的卤化物或无机盐作为金属离子来源,选用络合  
剂、蔗糖、葡萄糖、丙烯酰胺、双丙烯酰胺、琼脂、  
明胶及羧甲基纤维素作为凝胶原料,均匀分散金  
属离子,利用工业辐照装置对原料溶液或乳液进  
行辐照,使之形成具有空间网络结构的凝胶,通  
过后期的研磨和烧结工艺,制备得到纳米尺度的  
金属氧化物,这些纳米尺度的金属氧化物可作为  
优良的光催化剂或染料使用。本发明制备方法简  
单,工艺稳定,可操作性强,凝胶原料用量大为减  
少,不需加温,不需对原料进行特殊处理,利用工  
业辐照装置可进行大批量生产。



1. 一种纳米金属氧化物的制备方法,其特征在于:依次包括以下步骤:

- a). 按照原料组成及比例将一种或两种含金属离子的盐类、络合剂、蔗糖、葡萄糖、丙烯酰胺、双丙烯酰胺、琼脂、明胶、羧甲基纤维素和酸类溶于水中,搅拌,制成均匀溶液或乳液;
- b). 将制备的均匀溶液或乳液放入容器中,放入 $\gamma$ 辐照场或电子束下,在吸收剂量为5kGy~60kGy下进行辐照,交联成水凝胶;
- c). 将水凝胶放入干燥箱中烘干成干凝胶,烘干温度范围:50°C~150°C;
- d). 将干凝胶研磨至粉状;
- e). 将粉状干凝胶置于烧结炉内,在300°C~1500°C下烧结,除去高分子部分,获得金属氧化物纳米颗粒;

所述的制备方法的原料组成及比例按重量百分比如下:

含金属离子的盐类	0.3%~6%
络合剂	0~2%
蔗糖	0~20%
葡萄糖	0~20%
丙烯酰胺	0~10%
双丙烯酰胺	0.2%~2%
琼脂	0~15%
明胶	0~20%
羧甲基纤维素	0~15%
酸类	0~10%

其余为水。

2. 根据权利要求1所述的纳米金属氧化物的制备方法,其特征在于:所述的含金属离子的盐类为硝酸盐、亚硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、醋酸盐、卤化物中的一种。

3. 根据权利要求2所述的纳米金属氧化物的制备方法,其特征在于:所述的卤化物为氯化物、溴化物、碘化物中的一种。

4. 根据权利要求1所述的纳米金属氧化物的制备方法,其特征在于:所述络合剂为柠檬酸、乙二胺四乙酸、酒石酸中的一种。

5. 根据权利要求1所述的纳米金属氧化物的制备方法,其特征在于:所述的酸类为硝酸、硫酸、醋酸中的一种。

## 一种纳米金属氧化物的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米金属氧化物及其制备方法，属于纳米无机化合物光催化材料、染料制造工艺技术领域。

### 背景技术

[0002] 纳米材料具有独特的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，通常在催化反应、染料印染中表现出突出的活性。近年来，因金属氧化物纳米光催化剂、染料性能优异，在环境处理和印染中的应用越来越引起重视。制备纳米光催化剂、染料的传统方法主要有化学溶胶—凝胶法、水解沉淀法、固相法、水热合成法、微乳液法等，其中，因为化学溶胶—凝胶法制备工艺较为简单、安全性高、可制备复合氧化物材料而受到广泛关注。但是，化学溶胶—凝胶法也存在一些问题：(1) 化学溶胶—凝胶过程所需时间较长，常需要几天或几周；(2) 采用化学合成法使原料凝胶化，在这个过程中温度对产品的形态有极大的影响，导致生产工艺不稳定；(3) 凝胶化的过程需要使用大量络合剂，增加了生产成本。这些问题大大影响了该方法的实施和推广。

### 发明内容

[0003] 本发明要解决的一个技术问题是提供一种纳米金属氧化物。  
[0004] 本发明要解决的另一个技术问题是提供一种纳米金属氧化物的制备方法。  
[0005] 本发明的一种纳米金属氧化物，其制备原料按重量百分比包含以下组分：

[0006]	含金属离子的盐类	0.3%~6%
[0007]	络合剂	0~2%
[0008]	蔗糖	0~20%
[0009]	葡萄糖	0~20%
[0010]	丙烯酰胺	0~10%
[0011]	双丙烯酰胺	0.2%~2%
[0012]	琼脂	0~15%
[0013]	明胶	0~20%
[0014]	羧甲基纤维素	0~15%
[0015]	酸类	0~10%
[0016]	其余为水。	

[0017] 在上述一种纳米金属氧化物制备原料组合物中，所述的金属离子为钪、钛、钴、铜、锌、铝、钇、锡、钼、钙、钡中的一种或两种。  
[0018] 在上述一种纳米金属氧化物制备原料组合物中，所述的含金属离子的盐类分为无机盐和有机盐。  
[0019] 在上述一种纳米金属氧化物制备原料组合物中，优选的盐类选自无机盐。  
[0020] 在上述一种纳米金属氧化物制备原料组合物中，优选的无机盐为硝酸盐、亚硝酸

盐、碳酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、醋酸盐、卤化物中的一种。

[0021] 在上述一种纳米金属氧化物制备原料组合物中,所述的卤化物为氯化物、溴化物、碘化物中的一种。

[0022] 在上述一种纳米金属氧化物制备原料组合物中,所述的络合剂为柠檬酸、乙二胺四乙酸、酒石酸中的一种。

[0023] 在上述一种纳米金属氧化物制备原料组合物中,所述的酸类为硝酸、硫酸、醋酸中的一种。

[0024] 上述一种纳米金属氧化物制备原料组合物,各组分要求在常温下有一定的水溶性。

[0025] 本发明一种纳米金属氧化物的制备方法,依次包括以下步骤:

[0026] a)按照原料组成及比例将一种或两种含金属离子的盐类、络合剂、蔗糖、葡萄糖、丙烯酰胺、双丙烯酰胺、琼脂、明胶、羧甲基纤维素溶于水中,搅拌,制成均匀溶液或乳液;

[0027] b)将制备的均匀溶液或溶液放入容器中,放入 $\gamma$ 辐照场或电子束下,在吸收剂量为5kGy~60kGy下进行辐照,交联成水凝胶;

[0028] c)将水凝胶放入干燥箱中烘干成干凝胶,烘干温度范围:50°C~150°C;

[0029] d)将干凝胶研磨至粉状;

[0030] e)将粉状干凝胶置于烧结炉内,在300°C~1500°C下烧结,除去高分子部分,即获得金属氧化物纳米颗粒。

[0031] 本发明选用含金属离子的盐类作为金属离子来源,选用络合剂、蔗糖、葡萄糖、丙烯酰胺、双丙烯酰胺、琼脂、明胶、羧甲基纤维素作为凝胶原料,均匀分散金属离子,利用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 工业辐照装置和电子束装置,在吸收剂量为5kGy~60kGy下对原料溶液或乳液进行辐照,使之快速形成具有空间网络结构的凝胶,固定了金属离子的空间位置,通过后期的研磨和烧结工艺,制备得到纳米尺度的金属氧化物,这些纳米尺度的金属氧化物可作为优良的光催化剂或染料使用。

[0032] 本发明改进了溶胶—凝胶法,选用辐射合成法在常温下合成水凝胶,加速了水凝胶的合成,大大减短了凝胶化时间,同时避免了温度对产品的影响,减少或者不使用络合剂,提高了合成效率,降低了生产成本。

[0033] 本发明实现了原料比例固定,凝胶制备工艺简单、稳定、可操作性强,不需加温,辐照前亦不需对原料进行特殊处理。利用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 工业辐照装置和电子束装置可进行快速、大批量生产。

## 附图说明

[0034] 图1为本发明的实施例2的电镜照片。

## 具体实施方式

[0035] 实施例1

[0036] 在常温和常压下,按表1中指定的组分比例,按照重量百分比将4%硝酸铝(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、2%络合剂柠檬酸、10%蔗糖、5%葡萄糖、1%丙烯酰胺、0.2%双丙烯酰胺溶于水中,搅拌形成均匀溶液。在本实施例中,选用无机盐硝酸铝作为铝离子提供剂,选用柠檬酸作为络合

剂。将搅拌好的溶液倒入容器中,放入 $^{60}\text{Co}-\gamma$  辐照场辐照5 kGy~25 kGy,合成初始水凝胶。将合成的水凝胶放入烘干箱中,在120℃下干燥24小时,成为干凝胶。利用球磨仪将干凝胶研磨成粉状。之后,将粉状凝胶放入烧结炉中,在1200℃温度范围内烧结3~5小时,即获得纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒。

[0037] 实施例2

[0038] 本实施例中凝胶合成步骤、干燥、研磨、烧结方法与实施例1相同,但原料组分、组分重量百分比、凝胶合成用辐射源、辐射剂量、烧结温度不同。本实施例中,含金属离子的卤化物或盐类为Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,分别作为钇和锰离子提供剂,Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O重量比为0.78:1;选用酒石酸作为络合剂;酸类为硝酸; $^{60}\text{Co}-\gamma$  射线辐照5 kGy~60 kGy,烧结炉炉温度为800℃,烧结3~5小时,最终合成纳米YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>颗粒。

[0039] 图1为本实施例照片,是本实施例合成的纳米YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>颗粒的电镜照片。

[0040] 实施例3

[0041] 本实施例中凝胶合成步骤、干燥、研磨、烧结方法与实施例1相同,但原料组分、组分重量百分比、凝胶合成用辐射源、辐射剂量、烧结温度不同。本实施例中,含金属离子的卤化物或盐类为氯化钴(CoCl<sub>2</sub>)和亚硝酸铝(Al(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>),分别提供钴和铝离子,氯化钴和亚硝酸铝重量比为0.40:1; $^{60}\text{Co}-\gamma$  射线辐照5 kGy~35 kGy,烧结炉炉温度范围为300℃~600℃,烧结3~5小时,最终合成纳米CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>颗粒,该纳米颗粒可作为优良的染料使用。

[0042] 实施例4

[0043] 本实施例中凝胶合成步骤、干燥、研磨、烧结方法与实施例1相同,但原料组分、组分重量百分比、凝胶合成用辐射源、辐射剂量、烧结温度不同。本实施例中,含金属离子的卤化物或盐类为硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和硝酸铝(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),分别提供钴和铝离子,硝酸钴和硝酸铝重量比为0.43:1;电子束辐照5 kGy~60 kGy,烧结炉炉温度范围为300℃~600℃,烧结3~5小时,最终合成纳米CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>颗粒。

[0044] 实施例5

[0045] 本实施例中凝胶合成步骤、干燥、研磨、烧结方法与实施例1相同,但原料组分、组分重量百分比、凝胶合成用辐射源、辐射剂量、烧结温度不同。本实施例中,含金属离子的卤化物或盐类为硫酸亚锡(SnSO<sub>4</sub>),提供锡离子; $^{60}\text{Co}-\gamma$  射线辐照5 kGy~60 kGy,烧结炉炉温度范围为500℃~700℃,烧结3~5小时,最终合成纳米SnO<sub>2</sub>颗粒,该纳米颗粒可作为优良的染料使用。

[0046] 实施例6

[0047] 本实施例中凝胶合成步骤、干燥、研磨、烧结方法与实施例1相同,但原料组分、组分重量百分比、凝胶合成用辐射源、辐射剂量、烧结温度不同。本实施例中,含金属离子的卤化物或盐类为溴化钙(CaBr<sub>2</sub>),提供钙离子;电子束辐照5 kGy~35 kGy,烧结炉炉温度范围为700℃~1000℃,烧结3~5小时,最终合成纳米CaO颗粒。

[0048] 实施例7

[0049] 本实施例中凝胶合成步骤、干燥、研磨、烧结方法与实施例1相同,但原料组分、组分重量百分比、凝胶合成用辐射源、辐射剂量、烧结温度不同。本实施例中,含金属离子的卤化物或盐类为碱式碳酸铜(Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),提供铜离子;选用乙二胺四乙酸作为络合剂;酸类为醋酸; $^{60}\text{Co}-\gamma$  射线辐照5 kGy~29kGy,烧结炉炉温度范围为650℃~850℃,烧结3~5小时,

最终合成纳米CuO颗粒。

[0050] 实施例8

[0051] 本实施例中凝胶合成步骤、干燥、研磨、烧结方法与实施例1相同,但原料组分、组分重量百分比、凝胶合成用辐射源、辐射剂量、烧结温度不同。本实施例中,含金属离子的卤化物或盐类为亚硫酸锌( $ZnSO_3 \cdot 2H_2O$ ),提供锌离子;酸类为硫酸;电子束辐照 $5\text{ kGy} \sim 35\text{ kGy}$ ,烧结炉炉温度范围为 $850^\circ C \sim 1050^\circ C$ ,烧结3~5小时,最终合成纳米ZnO颗粒。

[0052] 实施例9

[0053] 本实施例中凝胶合成步骤、干燥、研磨、烧结方法与实施例1相同,但原料组分、组分重量百分比、凝胶合成用辐射源、辐射剂量、烧结温度不同。本实施例中,含金属离子的卤化物或盐类为硫酸锌( $ZnSO_4$ ),提供锌离子;电子束辐照 $5\text{ kGy} \sim 35\text{ kGy}$ ,烧结炉炉温度范围为 $850^\circ C \sim 1050^\circ C$ ,烧结3~5小时,最终合成纳米ZnO颗粒。

[0054] 实施例10

[0055] 本实施例中凝胶合成步骤、干燥、研磨、烧结方法与实施例1相同,但原料组分、组分重量百分比、凝胶合成用辐射源、辐射剂量、烧结温度不同。本实施例中,含金属离子的卤化物或盐类为二钼酸铵( $(NH_4)_2Mo_2O_7$ ),提供钼离子; $^{60}Co-\gamma$ 射线辐照 $5\text{ kGy} \sim 35\text{ kGy}$ ,烧结炉炉温度范围为 $250^\circ C \sim 600^\circ C$ ,烧结3~5小时,最终合成纳米MoO<sub>3</sub>颗粒。

[0056] 实施例11

[0057] 本实施例中凝胶合成步骤、干燥、研磨、烧结方法与实施例1相同,但原料组分、组分重量百分比、凝胶合成用辐射源、辐射剂量、烧结温度不同。本实施例中,含金属离子的卤化物或盐类为硝酸钡( $Ba(NO_3)_2$ ),提供钡离子;电子束辐照 $5\text{ kGy} \sim 65\text{ kGy}$ ,烧结炉炉温度范围为 $900^\circ C \sim 1200^\circ C$ ,烧结3~5小时,最终合成纳米BaO颗粒。

[0058] 实施例12

[0059] 本实施例中凝胶合成步骤、干燥、研磨、烧结方法与实施例1相同,但原料组分、组分重量百分比、凝胶合成用辐射源、辐射剂量、烧结温度不同。本实施例中,含金属离子的卤化物或盐类为四碘化钛( $TiI_4$ ),提供钛离子; $^{60}Co-\gamma$ 射线辐照 $5\text{ kGy} \sim 60\text{ kGy}$ ,烧结炉炉温度范围为 $400^\circ C \sim 600^\circ C$ ,烧结3~5小时,最终合成纳米TiO<sub>2</sub>颗粒。

[0060] 实施例13

[0061] 本实施例中凝胶合成步骤、干燥、研磨、烧结方法与实施例1相同,但原料组分、组分重量百分比、凝胶合成用辐射源、辐射剂量、烧结温度不同。其中,含金属离子的卤化物或盐类为水合硫酸钪( $H_{16}O_{20}S_3Sc_2$ ),提供钪离子;酸类为醋酸;电子束辐照 $5\text{ kGy} \sim 15\text{ kGy}$ ,烧结炉炉温度范围为 $800^\circ C \sim 900^\circ C$ ,烧结3~5小时,最终合成纳米Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒。

[0062] 表1

各组分含量(重量份)	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
含金属离子的卤化物或盐类	4%	1%	5%	6%	4%	4%
络合剂	2%	0.5%	1%	-	-	-
膨润土	10%	-	10%	-	3%	-
羧酸	5%	8%	-	-	-	-
内墙漆胶	1%	-	5%	-	10%	1%
双丙烯酸酯	0.2%	3%	1%	7%	2%	1%
羟基	-	-	-	15%	-	3%
聚氯	-	1%	-	-	-	2%
羧甲基纤维素	-	-	-	-	-	15%
水	77.8%	86.5%	78.1%	72.9%	81.0%	74.0%

[0063]

表2

各组分含量(重量份)	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13
含金属离子的卤化物或盐类	5.4%	4%	3%	4.5%	6%	4%	4%
络合剂	1%	1%	-	-	-	-	2%
膨润土	2%	3%	3%	3%	30%	3%	-
羧酸	1%	-	1%	1%	-	-	20%
内墙漆胶	-	-	-	2%	-	10%	1%
双丙烯酸酯	6%	2%	3%	3%	10%	2%	3%
羟基	-	-	-	-	-	-	-
聚氯	-	-	-	-	-	-	-
羧甲基纤维素	-	3%	-	-	1%	-	-
水	74.6%	62.0%	93.0%	88.9%	63.0%	81.0%	89.0%

[0065]

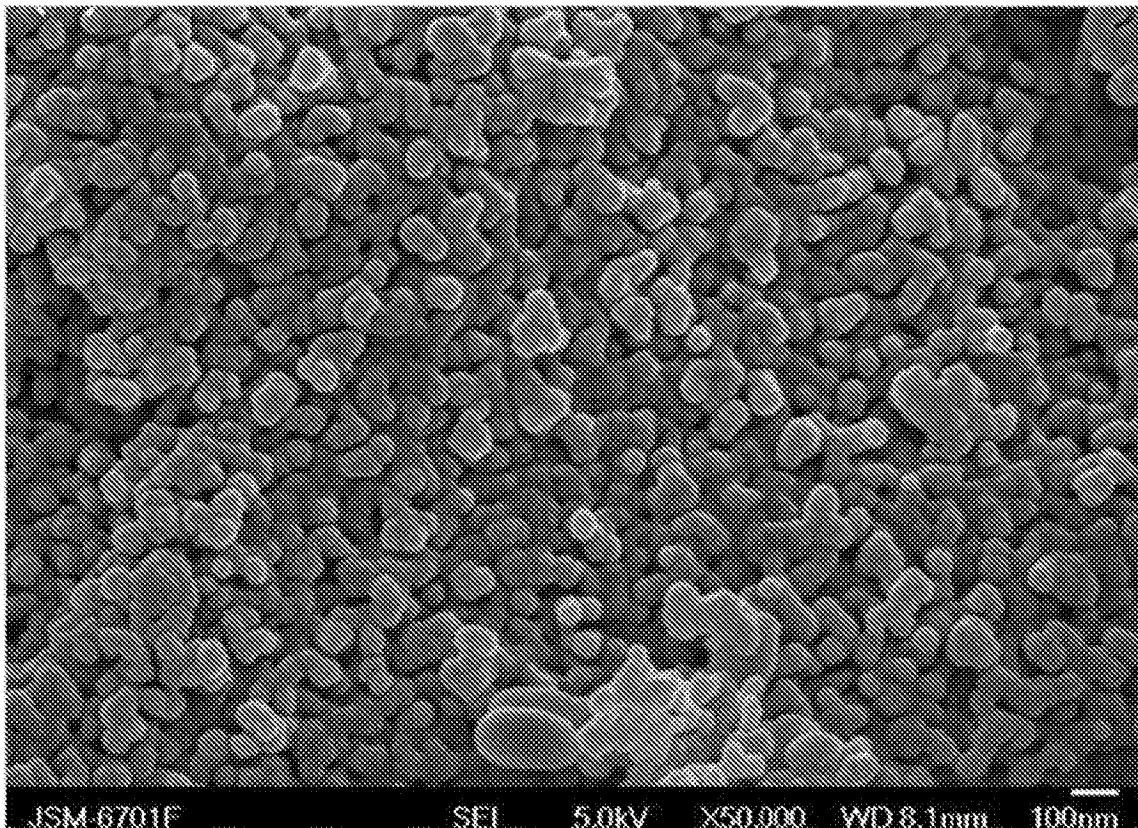


图1