



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105819498 B

(45)授权公告日 2017. 11. 10

(21)申请号 201610152907.9

(22)申请日 2016.03.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105819498 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(73)专利权人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山
武汉大学

(72)发明人 刘兴海 詹洁 杨文妮 周立宝

黎厚斌 黄驰

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 42222

代理人 常海涛

(51)Int. Cl.

C01G 19/02(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 101475211 A, 2009.07.08, 全文.

CN 102464351 A, 2012.05.23, 全文.

CN 103063705 A, 2013.04.24, 全文.

CN 105203601 A, 2015.12.30, 全文.

WO 2014/186207 A2, 2014.11.20, 全文.

CN 103207220 A, 2013.07.17, 全文.

H.E. Wang等.Microwav e-assisted hydr othermal synthe sis of porous SnO₂ nanotubes and their lithium ion storage properties.《Journal of Solid State Chemistry》.2012,第190卷第104-110页.

吴承玲等.S n O₂ 纳米晶体的液相法可控合成研究进展.《材料导报A:综述篇》.2015,第29卷(第2期),第101-107页.

Andrew Mills等.Nanocr ystalline SnO₂-based, UVB-activated, colourimetric oxygen indicator.《Sensors and Actuators B: Chemical》.2008,第136卷第344-349页.

审查员 何云龙

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

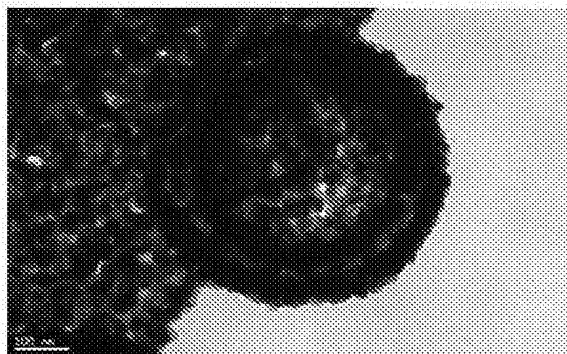
(54)发明名称

一种纳米SnO₂中空微球及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种纳米SnO₂中空微球及其制备方法和应用,属于无机化学和材料制备技术领域。通过将锡源和糖源按1:1~3的摩尔比溶入水中进行微波辅助水热反应,将反应产物离心、洗涤后,再进行干燥、煅烧,即得纳米SnO₂中空微球。该纳米SnO₂中空微球具有低密度、高比表面积、结构稳定和表面可渗透等特性,可作为制备氧气指示剂的光催化剂,将其与给电子体、氧化还原性染料、高聚物粘结料混合后,经超声分散即得氧气指示剂。本发明制备纳米SnO₂中空微球的方法,简单易行、成本低廉、环境友好,使用效果好。本发明制备的纳米SnO₂中空微球可用于制备氧气指示剂,指示食品和药品等包装中的氧气

状况,进而评价其新鲜程度。



1. 一种纳米SnO₂中空微球的制备方法,其特征在于包括如下步骤:
 - (1) 将锡源和糖源按1:1~3的摩尔比加到水中,搅拌使其充分溶解;
 - (2) 对所得溶液进行微波辅助水热反应,160~220℃反应30~90min,待反应结束后,将所得产物离心、洗涤后,再进行干燥、450~650℃煅烧1~2.5h,即得金红石相的、禁带宽度为3.6~5.5eV的、由纳米颗粒自组装团簇而成的纳米SnO₂中空微球。
2. 根据权利要求1所述的纳米SnO₂中空微球的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的锡源为五水氯化锡、硫酸亚锡、氯化亚锡、锡酸钾、锡酸钠中的一种或一种以上的混合物。
3. 根据权利要求1所述的纳米SnO₂中空微球的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的糖源为葡萄糖、蔗糖中的一种或两者的混合物。
4. 一种纳米SnO₂中空微球,其特征在于:通过权利要求1-3任一项所述的方法制备得到。
5. 权利要求4所述的纳米SnO₂中空微球在光催化剂中的应用。
6. 权利要求4所述的纳米SnO₂中空微球在制备氧气指示剂中的应用。
7. 一种氧气指示剂,其特征在于:通过包括如下步骤的方法制备得到:将权利要求4所述的纳米SnO₂中空微球与给电子体、氧化还原性染料、高聚物粘结料按质量比3~15:3~15:0.1~0.5:65~95混合,超声分散10~30min,即得氧气指示剂。
8. 根据权利要求7所述的氧气指示剂,其特征在于:用紫外光照射1~30min激活。

一种纳米SnO₂中空微球及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于无机化学和材料制备技术领域,具体涉及一种纳米SnO₂中空微球及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 21世纪以来,我国包装业已跻身世界包装大国行列,却依然处于低技术的困境。鉴于中国的包装市场具有巨大的发展空间与低技术困境的现状,因此智能包装技术和现行的纳米技术成为发展包装产业的关键技术。将纳米材料应用到食品包装领域的气调包装中,利用氧气敏感型智能油墨技术可以满足广大消费者的日益提高的生活需求,同时解决备受关注的食品安全问题。氧气指示剂是智能包装其中重要组成部分之一,可应用于气调包装,具有准确指示、确保食品安全的作用,在食品、医药包装等领域有广泛的作用。

[0003] 二氧化锡(SnO₂)纳米材料是一种化学稳定性高、光学性能优良的宽禁带半导体材料,在太阳能电池、气敏材料、透明电极、催化材料等方面具有重要的应用价值。和SnO₂纳米单体不同的是,纳米SnO₂中空微球由于其独特的中空结构,具有低密度、高比表面积、结构稳定等特性,且其中空结构内还可容纳其他材料,利于改善性能等,日益受到关注。

[0004] 目前,已经可以利用湿化学法制备空心球状SnO₂纳米材料。例如,中国专利CN 101012067A(公开号),提出一种浸渍-煅烧法制备纳米SnO₂空心球的方法,其制备周期和热处理时间较长;中国专利CN 1789140A(公开号),公开了一种以氧化锌为牺牲模板的SnO₂纳米材料的制备方法,需要利用化学腐蚀去除大量模板,会产生环境污染。

发明内容

[0005] 本发明的首要目的在于克服现有技术的缺点与不足,提供一种纳米SnO₂中空微球的制备方法,本发明的另一目的在于提供一种通过利用上述方法制备得到的纳米SnO₂中空微球在指示剂领域等中的应用。

[0006] 本发明的目的通过下述技术方案来实现:

[0007] 一种纳米SnO₂中空微球的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 将锡源和糖源按1:1~3的摩尔比加到水中,搅拌使其充分溶解。

[0009] (2) 对所得溶液进行微波辅助水热反应,待反应结束后,将所得产物离心、洗涤后,再进行干燥、煅烧,即得纳米SnO₂中空微球。

[0010] 步骤(1)中所述的锡源优选为五水氯化锡(SnCl₄·5H₂O)、硫酸亚锡(SnSO₄)、氯化亚锡(SnCl₂)、锡酸钾(K₂SnO₃)、锡酸钠(Na₂SnO₃)中的一种或一种以上的混合物。

[0011] 步骤(1)中所述的糖源优选为葡萄糖、蔗糖中的一种或两者的混合物。

[0012] 步骤(2)中所述的微波辅助水热反应的条件优选为:反应温度为160~220℃,反应时间为30~90min。

[0013] 步骤(2)中所述的煅烧的条件优选为:煅烧温度为450~650℃,煅烧时间为1~2.5h。

- [0014] 一种纳米SnO₂中空微球,通过上述方法制备得到。
- [0015] 所述的纳米SnO₂中空微球作为光催化剂,与纳米SnO₂单体相比,其光催化性能更好。
- [0016] 所述的纳米SnO₂中空微球可用于制备智能包装的氧气指示剂。
- [0017] 一种氧气指示剂,通过包括如下步骤的方法制备得到:将纳米SnO₂中空微球与给电子体、氧化还原性染料、高聚物粘结料按质量比3~15:3~15:0.1~0.5:65~95混合,超声分散10~30min,即得氧气指示剂。用紫外光照射该氧气指示剂1~30min可将其激活。
- [0018] 所述的给电子体为具有弱还原性的物质,优选为甘油和三乙醇胺(TEOA)中的一种或两者的混合物。
- [0019] 所述的氧化还原性染料优选为含亚甲基蓝、中性红、酸性绿、溴百里酚蓝、罗丹明B、甲基橙中的一种或一种以上。
- [0020] 所述高聚物粘结料优选为羟乙基纤维素或淀粉的水溶液中的一种,羟乙基纤维素或淀粉水溶液的浓度优选为1~5%。
- [0021] 所述的紫外光照通过金属卤化物灯、高压汞灯、LED灯、无极灯、半导体荧光灯、氙灯中的一种或几种实现。
- [0022] 该氧气指示剂可用于智能包装中,指示食品、药品等包装中的氧气状况,进而评价其新鲜程度。
- [0023] 本发明利用微波辅助水热法可控地制备的纳米微粒具有粒度均匀、形貌规则和糖源制备的碳球模板易于去除更有利于形成形貌规则单一的、具有多层级中空结构的纳米SnO₂材料的优点,以锡源、糖源为原料,以水为溶剂,采用简单易行的微波水热合成法,快速高效地制备出纳米SnO₂中空微球。与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:
- [0024] (1) 本发明采用一步合成法在微波辅助水热的条件下简单、高效地制备出纳米SnO₂中空微球,它具有低密度、高比表面积、结构稳定和表面可渗透等特性,其中空结构还可容纳其他材料作为载体等。
- [0025] (2) 本发明制备的纳米SnO₂中空微球,粒度均匀、形貌规则,粒径约为300~400nm,其中,还包含多层结构的中空微球,组成微球的纳米单体同样粒度均匀、形貌规则,粒径约为5~10nm,大大提高了纳米SnO₂中空微球的光催化性能,有利于应用在智能包装指示剂中。
- [0026] (3) 本发明制备的纳米SnO₂中空微球的方法工艺过程简单、环境友好、易于控制、成本低廉,可以实现大规模生产。

附图说明

- [0027] 图1是实施例1所制备的纳米SnO₂中空微球的XRD图,图中,(a)为纳米SnO₂中空微球,PDF 41-1145($a=4.738\text{\AA}$, $c=3.187\text{\AA}$)为具有四方金红石相的SnO₂标准卡片JCPDS No.41-1445。
- [0028] 图2是实施例1所制备的纳米SnO₂中空微球的UV-Vis和禁带宽度图,(a)为UV-Vis图,(b)为禁带宽度图。
- [0029] 图3是实施例1所制备的纳米SnO₂中空微球的SEM图。
- [0030] 图4是实施例1所制备的纳米SnO₂中空微球的TEM图。

[0031] 图5是实施例4中利用实施例1所制备的纳米SnO₂中空微球制得的氧气指示剂的UV-Vis图。

具体实施方式

[0032] 下面通过实施例对本发明的技术方案作进一步详细的说明,但非用以限制本发明的范围,在不背离本发明精神和实质的情况下,对本发明方法、步骤或条件所作的修改或替换均属于本发明的范围。

[0033] 实施例1

[0034] 取摩尔比为1:1的1.752g五水氯化锡(SnCl₄·5H₂O)和1.712g蔗糖(C₁₂H₂₂O₁₁)溶于10mL去离子水中,于水浴锅中恒温65℃搅拌20min,使固体充分溶解,并使氯化锡中溶解的氯化氢挥发。将得到的混合液倒入微波消解仪配套的聚四氟乙烯反应釜容量杯,进行微波辅助水热反应,填充度为60~80%,设置反应条件为190℃、1h。待反应结束、反应釜自然冷却后,将产物用离心机分离出沉淀部分,用无水乙醇和去离子水分别清洗三次,至洗涤液澄清透明。将得到的产物放入真空干燥箱,在70℃烘干2h;待产物冷却后将产物放入马沸炉中进行煅烧,煅烧条件为600℃、1.5h,即得到产物纳米SnO₂中空微球。

[0035] 对所制备的纳米SnO₂中空微球进行形貌和晶型结构表征,具体如下:

[0036] (1) X-射线衍射图谱(XRD)分析

[0037] 本实验中,采用的是德国Bruker公司型号为D8的X射线衍射分析仪,样品测试范围为15~80°,扫描速度为6s/°。分析结果见图1,(a)为上述制备的纳米SnO₂中空微球,PDF 41-1445(a=4.738 Å, c=3.187 Å)为具有四方金红石相的SnO₂标准卡片JCPDS No.41-1445。通过对照分析可知,所制备的纳米SnO₂中空微球为四方金红石相,图谱中没有杂峰,说明所制备的纳米SnO₂中空微球纯度较高。

[0038] (2) 紫外-可见光分光吸收图谱(UV-Vis)分析

[0039] 本实验采用日本岛津公司Shimadzu UV-240紫外-可见光分光光度计。将上述制备的纳米SnO₂中空微球分别超声分散于无水乙醇中,制成固含量约为1/1000的悬浊液为样品进行UV-Vis分析,结果见图2(a)。

[0040] 利用图2(a),计算所制备的纳米SnO₂中空微球的禁带宽度。主要用到以下系数系统与禁带宽度的公式:

$$[0041] \quad (ah\nu) \propto B(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

[0042] 式中B为常数;a为光的吸收率;E_g为禁带宽度;n可依据电子跃迁的种类取1/2或2,当电子跃迁种类分别为直接跃迁和间接跃迁时,n分别取值为1/2和2;hν为光子能量,单位为eV。二氧化锡为直接能带半导体,故其n=1/2,因此式(1)可化为:

$$[0043] \quad (ah\nu)^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (2)$$

[0044] 由式(2)可得,(ahν)²与(hν-E_g)成正比,如果把式(2)建立一个以横坐标hν、纵坐标为(ahν)²坐标体系中,那么,当(ahν)²=0时,(hν-E_g)=0,所以曲线上直线部分在x轴上的截距就是该材料的禁带宽度,见图2(b)。由图2(b)可得该纳米SnO₂中空微球的禁带宽度接近5.35eV。一般而言,SnO₂是n型宽能隙半导体,禁带宽度为3.5~4.0eV,因此,本设计所制得的纳米SnO₂中空微球具有较宽的禁带宽度,不会受可见光照射影响。

[0045] (3) 形貌分析

[0046] 本实验中,为观察纳米 SnO_2 中空微球的内部结构和粒子构成,采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)技术所制备的纳米 SnO_2 中空微球进行形貌、尺寸分析,结果见图3、图4。如图所示,所制备的纳米 SnO_2 中空微球具有分布均匀、形状规则、表面凹凸不平的特点,粒径约为300~400nm,由图4可以明显的看到产物的多层空心结构,同时也能观察到组成纳米 SnO_2 中空微球的 SnO_2 纳米单体的粒径约为5nm。

[0047] 实施例2

[0048] 取摩尔比为1:1的1.495g锡酸钾($\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和1.712g蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)溶入10mL去离子水中,恒温65℃搅拌20min,使固体充分溶解,并使氯化锡中溶解的氯化氢挥发。再将得到的混合液转移到聚四氟乙烯反应釜容量杯,进行微波辅助水热反应,反应条件为160℃、1.5h。待反应结束,自然冷却后,将产物用离心机分离出沉淀部分,用无水乙醇和去离子水分别清洗三次,至洗涤液澄清透明。将得到的产物放入真空干燥箱,在70℃烘干2h,待产物冷却后将产物放入马沸炉中进行煅烧,煅烧条件为650℃、1h,即得到产物纳米 SnO_2 中空微球。所制备的纳米 SnO_2 中空微球粒径约为400nm,其晶型均为金红石相。

[0049] 实施例3

[0050] 取摩尔比为1:1的1.495g锡酸钾($\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和1.712g蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)溶入10mL去离子水中,恒温65℃搅拌20min,使固体充分溶解,并使氯化锡中溶解的氯化氢挥发。再将得到的混合液转移到聚四氟乙烯反应釜容量杯,进行微波辅助水热反应,反应条件为220℃、0.5h。待反应结束,自然冷却后,将产物用离心机分离出沉淀部分,用无水乙醇和去离子水分别清洗三次,至洗涤液澄清透明。将得到的产物放入真空干燥箱,在70℃烘干2h,待产物冷却后将产物放入马沸炉中进行煅烧,煅烧条件为450℃、2.5h,即得到产物纳米 SnO_2 中空微球。所制备的纳米 SnO_2 中空微球粒径约为300nm,其晶型均为金红石相。

[0051] 从上述内容可知,本发明制备纳米 SnO_2 中空微球的方法具有纯度高的优点。所制备的纳米 SnO_2 中空微球为四方金红石相,其粒度均匀、形貌规则,粒径约为300~400nm,其中,还包含多层结构的中空微球,组成微球的纳米单体同样粒度均匀、形貌规则,粒径约为5~10nm。

[0052] 实施例4

[0053] 将1g甘油加入到20g质量分数为5%的羟乙基纤维素(HEC)水溶液中,超声分散5min。再将1g实施例1制备的纳米 SnO_2 中空微球加入到上述溶液,继续超声分散10min。接着,加入0.05g亚甲基蓝。超声分散10min后即得氧气指示剂,将其涂布在载玻片表面,置于暗箱式紫外分析仪,用254nm波长的紫外光(UVB)照射30min,此时,指示剂为白色,关闭光源,将指示剂与空气接触,5min后恢复初始蓝色。

[0054] 图5所示为指示剂分别经过UVB光照0、10、30min后,通过UV-Vis漫反射吸收光谱测试的图谱,其中665nm和610nm处的吸收峰对应指示剂中染料亚甲基蓝的三聚体和二聚体特征峰。当辐照时间延长,特征峰位置不变,但强度逐渐变小,峰面积也随之减小,说明亚甲基蓝发生褪色,经过30min辐照后变为白色,在与空气接触后恢复初始蓝色。

[0055] 实施例5

[0056] 将4g甘油加入到20g质量分数为2%的羟乙基纤维素(HEC)水溶液中,超声分散5min。再将4g实施例2制备的纳米 SnO_2 中空微球加入上述溶液,继续超声分散10min。接着,加入0.15g亚甲基蓝。超声分散10min后即得氧气指示剂,将其涂布在载玻片表面,置于暗箱

式自外分析仪,用254nm波长的紫外光照射30min,此时,指示剂为白色,关闭光源,将指示剂与空气接触,5min后恢复初始蓝色,原理同实施例4。

[0057] 实施例6

[0058] 将3g TEOA加入到20g质量分数为5%的淀粉水溶液中,超声分散5min。再将3g实施例3制备的纳米SnO₂中空微球加入上述溶液,继续超声分散10min。接着,加入0.1g亚甲基蓝。超声分散10min后即得氧气指示剂,将其涂布在载玻片表面,置于暗箱式自外分析仪,用254nm波长的紫外光照射30min,此时,指示剂为白色,关闭光源,将指示剂与空气接触,5min后恢复初始蓝色,原理同实施例4。

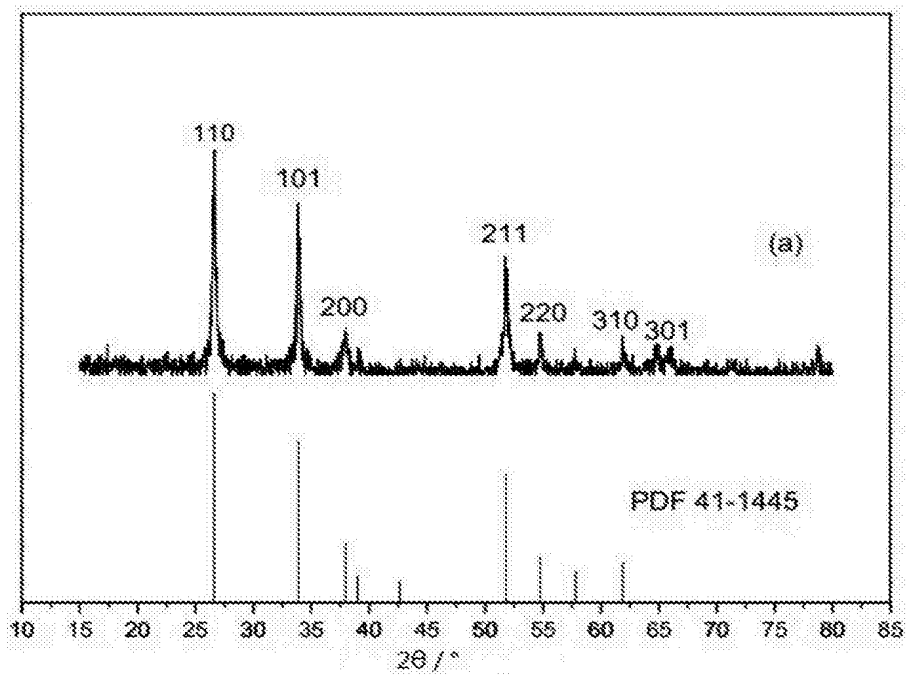


图1

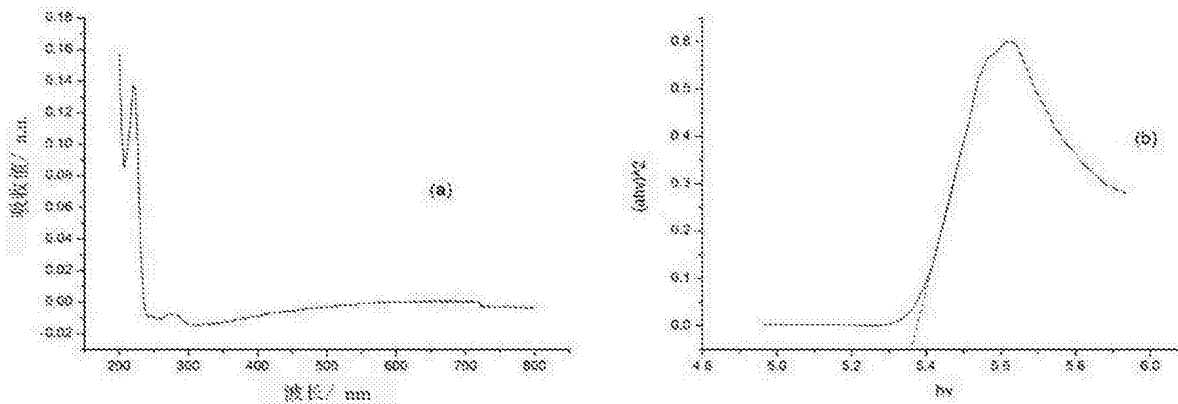


图2

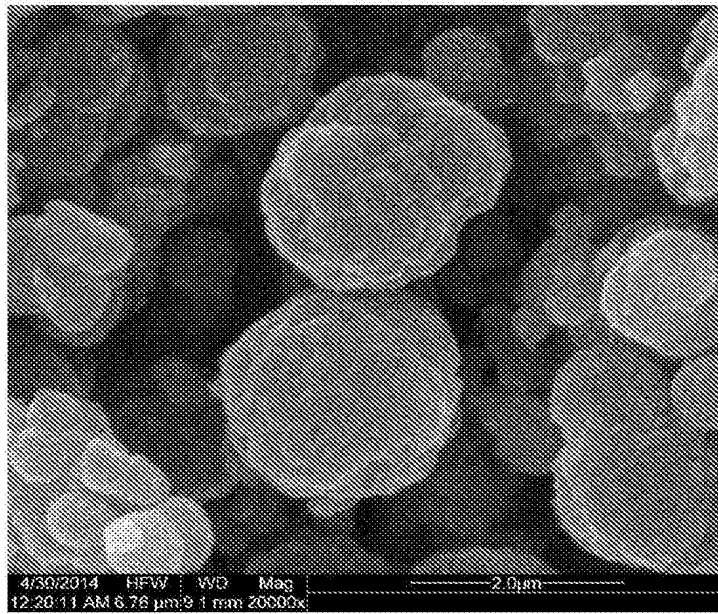


图3

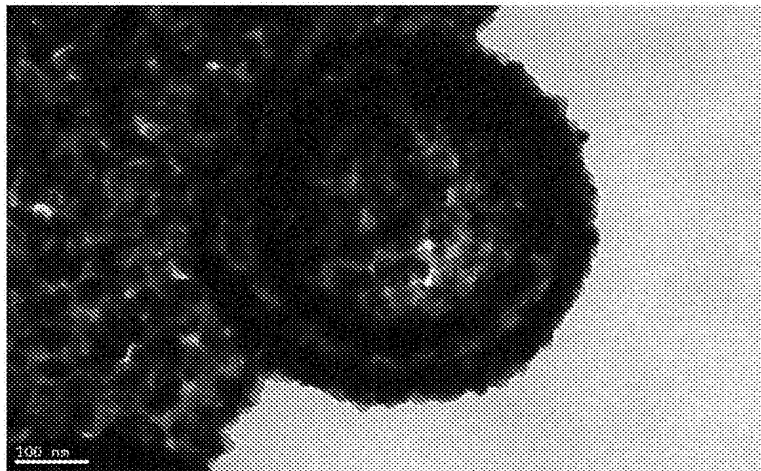


图4

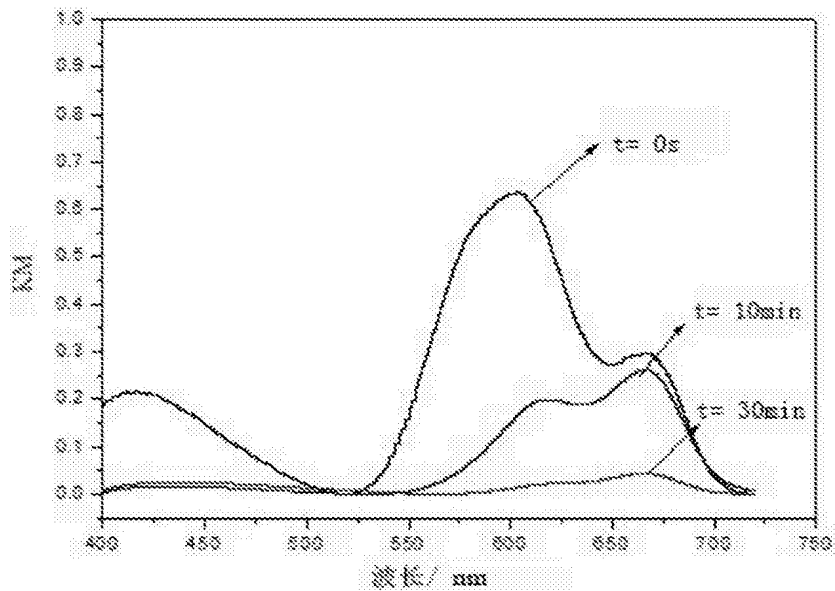


图5