

溶液一步法制备氧化锌纳米棒

马正先, 张宁, 闫平科, 曹小婷

(辽宁工程技术大学资源与环境工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要:以氯化锌(ZnCl_2)、氢氧化钠(NaOH)为原料, 分别以十二烷基磺酸钠(SDS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂, 采用溶液一步法合成了氧化锌(ZnO)纳米棒。结果表明, 合成的 ZnO 纳米棒直径为 20 ~ 40nm, 长度达 150nm ~ 2 μm 。

关键词:氧化锌; 纳米棒; 表面活性剂

中图分类号: TN304.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2010)01-0028-04

1 前言

自 2001 年半导体氧化物纳米带发现以来, 由于其在光学、光电子学和压电方面的独特与新颖的应用前景, 基于一维纳米结构氧化物功能材料的研究已经迅速展开。氧化锌(ZnO)是一种独特的材料, 具有半导体、压电、光电、焦热电、透明导电、气敏、压敏等多重特性。随着宽禁带半导体物理的发展和纳米科学技术带来的材料性能的奇特变化^[1-2], 一维 ZnO 纳米材料的制备及其相关技术研究已成为 ZnO 研究中一个新的方向。

制备一维 ZnO 纳米材料的方法很多, 分类也各不相同。基于反应介质的不同, 可以将这些方法分为两大类: 气相制备与溶液制备。目前, ZnO 纳米棒的制备方法主要是气相法, 如气相传输沉积法制备的 ZnO 纳米线^[3]、热溅法合成的 ZnO 纳米棒^[4]、气-固生长机理获得的梳状纳米 ZnO ^[5]等; 溶液制备方法主要有水热法^[6-12]、沉淀法^[13-16]、溶液-凝胶法^[17-21]、模板制备法^[22, 23]等。但这些方法工艺复杂、能耗大、合成条件苛刻、难以大规模生产。低温溶液一步合成法具有转化率高、工艺简单、污染小、低能耗等优点, 在纳米材料合成方面显示出较大的优势。本研究采用一步低温溶液合成方法, 以 NaOH 、 ZnCl_2 为原料, 分别以十二烷基磺酸钠(SDS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂, 制备出长径比较大的 ZnO 纳米棒, 其直径为 20 ~

40nm, 长度约 150nm ~ 2 μm 。

2 试验

2.1 药剂与仪器设备

试验所用药品为氯化锌、氢氧化钠、十二烷基磺酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 均为分析纯试剂。合成试验所用仪器设备为电热恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器厂)、CQF-50 超声波清洗器(上海中船重工第七二六研究所)、HJ-5 型多功能搅拌机、DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精密实验设备有限公司)、pHS-2C 精密酸度计、真空泵等。

2.2 氧化锌纳米棒的制备

按质量比 1:4 ~ 1:8 称取氯化锌和氢氧化钠, 同时称取一定质量的表面活性剂, 分别配置成不同浓度的水溶液, 将氢氧化钠溶液滴加在 60 ~ 90℃下的加有一定质量表面活性剂的氯化锌溶液中, 反应 30 ~ 120min 得到沉淀产物, 待反应完全后, 将所得产物用蒸馏水清洗数次直至检测不到氯离子为止, 将沉淀物在 100℃下干燥, 得到 ZnO 纳米棒样品。

2.3 氧化锌纳米棒的表征与测试

物相表征采用 DX-2000X-射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.154178\text{nm}$)。粒度及形貌分析采用日本 JEM-1200EX 型透射电镜(TEM)进行测试与表征。

收稿日期: 2009-08-28

作者简介: 马正先(1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事矿物加工工程、功能矿物材料、微/纳米粉体制备与处理等方面的教学与研究工作。

3 结果与讨论

3.1 氧化锌纳米棒的 XRD 物相分析

图1为采用一步低温溶液合成方法制备的 ZnO 纳米棒的 X-射线衍射谱,该图谱的峰值与峰位均与 JCDPS 卡片 36-1451 一一对应,并无杂质相存在,说明产品为高纯度的六方晶系 ZnO,其 X-射线衍射的衍射峰仍相当尖锐,说明 ZnO 结晶完整。

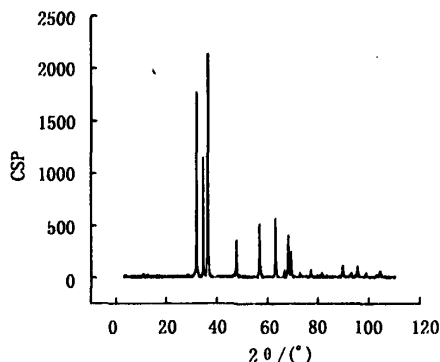


图1 ZnO 纳米棒的 XRD 图谱

3.2 氧化锌纳米棒的 TEM 分析

在制备过程中,样品形貌和尺寸不仅受其晶体内部结构所决定,同时也受到外部条件的影响,纳米粒子生长过程中首先要具有各向异性,才可能得到不同形貌的纳米结构,因此,有时会引入不同的表面活性剂。

以 SDS 为表面活性剂,以氯化锌和氢氧化钠为原料,在 80℃ 条件下,一步溶液法直接制备出一维 ZnO 纳米棒的 TEM 图像如图2所示。

以 CTAB 为表面活性剂,以氯化锌和氢氧化钠为原料,在 80℃ 条件下,一步溶液法直接制备出一维 ZnO 纳米棒的 TEM 图像如图3所示。

通过 TEM 分析可以看出,在一步低温溶液合成方法中采用氢氧化钠、氯化锌为原料,通过添加不同的表面活性剂,均可以获得 ZnO 纳米棒,且棒直径只有 20~40nm,长度可达 150nm~2μm。

3.3 氧化锌纳米棒的形成机理

ZnO 属六方晶系,晶体中 Zn 原子按六方紧密堆积排列,Zn、O 原子在 c 方向上以层状排列。根据 ZnO 晶体的结构特征,ZnO 晶体为极性晶体。 Cl^- 离

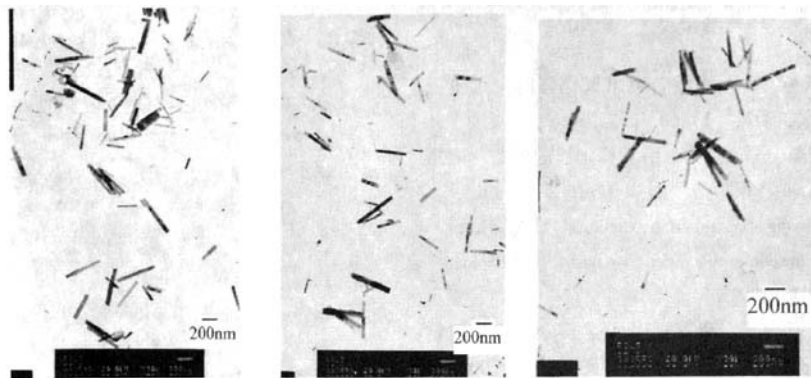


图2 以 SDS 为表面活性剂制备的 ZnO 纳米棒的 XRD 图谱

子通过作用力,吸附在某些晶面,使这些晶面的生长受到了限制,使 ZnO 生长基元具有各向异性,沿某一方向生长,最终得到棒状纳米 ZnO。

表面活性剂的存在会降低表面能,有利于新相的形成。它可以通过静电引力和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 发生作用,因而表面活性剂可以吸附在纳米晶的晶面上并形成有序的疏水膜,当表面活性剂运送生长基元在晶核上生长时,由于疏水膜的存在使得生长基元很难达到纳米晶表面,因而导致生长过程中具有各

向异性。所以 ZnO 纳米晶[0001]晶面的生长速度大于径向的生长速度。另一方面,表面活性剂具有诱导生长的作用,一维 ZnO 的极性生长和表面活性剂的结构有很大的关系。本试验采用的表面活性剂为季铵盐类表面活性剂,它的疏水链较长,因而极易吸附在带负电荷的固体表面。在水相中表面活性剂以离子对吸附在 ZnO 微晶上,这种吸附比较致密,有利于疏水膜的形成。吸附于 ZnO 微晶上的表面活性剂分子的亲油基在水介质中易于相互联结形成

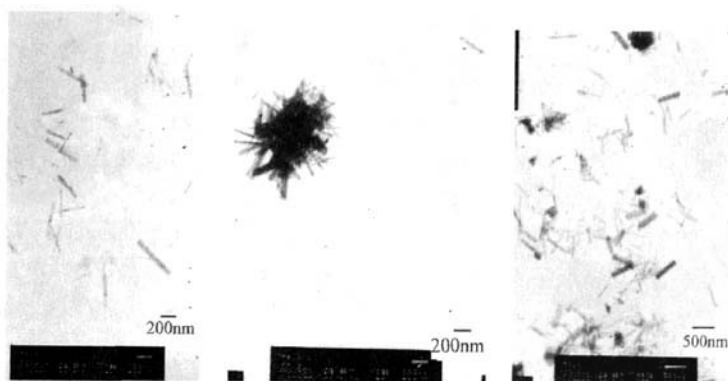


图3 以CTAB为表面活性剂制备的ZnO纳米棒的TEM图像

憎水链,在一定浓度条件下,吸附在固体表面的表面活性剂将参与到疏水缔合物的形成,显示很强的疏水效应,从而抑制了生长基元在ZnO径向方向的堆积。

4 结 论

采用一步低温溶液合成方法,以氢氧化钠、氯化锌为原料,通过添加不同的表面活性剂,可一步合成ZnO纳米棒,合成的ZnO纳米棒直径只有20~40nm,长度可达150nm~2μm。

参考文献:

- [1] 马正先,韩跃新,郑龙熙,等. 纳米氧化锌的应用研究[J]. 化工进展,2002,2(1):60~62.
- [2] 马正先,韩跃新,郑龙熙,等. 纳米氧化锌的制备与应用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2002(1):37~43.
- [3] Michael H Huang, Samuel Mao, Henning Feick. Room - Temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. Science, 2001,292:1897~1899.
- [4] 石礼伟,李玉国,王强,等. 热氧化磁控溅射金属锌膜制备ZnO纳米棒[J]. 固体电子学研究与进展,2004,24(4):432~435.
- [5] 黄运华,贺建,张跃,等. 梳状氧化锌纳米材料的制备及结构、性能表征[J]. 功能材料与器件学报,2005,11(3):278~281.
- [6] 张永才,吴晓,张明,胡效亚. 高品质半导体发光材料ZnO纳米囊的制备方法[P]. 中国:200610037630.1,2006-08-16.
- [7] 徐春祥,刘金平,朱光平,等. 自源自衬底水热反应生长氧化锌纳米棒的方法[P]. 中国:200710019913.8,2007-09-19.
- [8] 孙小卫,魏昂,徐春祥,等. 水热分解生长纳米管型氧化锌的方法[P]. 中国:200510095169.0,2006-03-29.
- [9] Jun Zhang, Lingdong Sun, Chunsheng Liao, et al. simple route towards tudular ZnO[J]. Chem Commun. 2002,262~263.
- [10] A Wei, X W Sun, C X Xu, et al. Growth mechanism of tubular ZnO formed in aqueous solution [J]. Institute of Physics Publishing Nanotechnology 17 (2006): 1740~1744.
- [11] Bin Cheng and Edward T. Samulski. Hydrothermal synthesis of one - dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios[J]. Chem Commun. 2004,986~987.
- [12] Lili Wu, Youshi Wu, Xiaoru Pan, et al. Synthesis of ZnO nanorod and the annealing effect on its photoluminescence property[J]. Optical Materials,28(2006):418~422.
- [13] 马正先,邓江宁,韩跃新,等. 沉淀-热分解二步法制备纳米氧化锌的试验研究[J]. 有色金属(季刊),2002,54(4):21~24.
- [14] 任湘菱,韩冬,陈东,等. 直接沉积法制备棒状ZnO[J]. 物理化学学报,2005,21(12):1419~1421.
- [15] 龚海燕,赵清岚,李小红,等. 均匀沉淀法制备氧化锌纳米棒[J]. 化学研究,2006,17(1):28~30.
- [16] 何小红,贺拥军. 微波辐射下纳米ZnO的制备研究[J]. 应用化工,2005,34(9):563~565.
- [17] 于美,刘建华,李松海,等. 氧化锌纳米线/管阵列的溶胶-凝胶模板法制备与表征[J]. 无机材料学报,2005,20(6):1363~1367.
- [18] 王晓宇,周建新,洪建明,等. 氧化锌叶片状纳米晶的结构和光谱特性[J]. 光散射学报,2006,18(4):374~378.
- [19] Chin - Hsien Hung, Wha - Tzong Whang. A novel low - temperature growth and characterization of single crystal ZnO nanorods [J]. Materials Chemistry and Physics, 82 (2003):705~710.

(下转37页)

- [11] 吴锡平. 湿法炼铅新工艺研究[J]. 有色矿冶, 1996(5): 32 ~ 37.
- [12] D. Andrews, A. Raxchaudhuri, C. Prias. Environmentally sound technologies for recycling second lead[J]. Journal of power sources, 2000(88): 124 ~ 129.
- [13] E. Exposito, J. Iniesta, J. Gonzalez - Garcia, et al. Lead electrowinning in an acid chloride medium[J]. Journal of power sources, 2001, 92: 260 ~ 266.
- [14] Exposito E., Iniesta J., Gonzalez - Garcia J., et al. Use of hydrogen diffusion anodes during lead electrowinning in a chloride medium[J]. Journal of power sources, 2001, 101: 103 ~ 108.
- [15] 尹文新. 在氯盐介质中同时电解铅和二氧化锰的研究[D]. 东北大学博士学位论文, 2007.
- [16] 张昕红, 唐文忠, 彭康, 等. 湿法炼铅技术进展与 FLU-BOR 工艺[J]. 矿冶, 2006, 15(1): 49 ~ 52.
- [17] Exposito E., Gonzalez - Garcia J., Bobete P., et al. Lead electrowinning in a fluoborate medium; Use of hydrogen diffusion anodes[J]. Journal of power sources, 2000, 87(1 - 2): 137 ~ 143.
- [18] Patrick R. Taylor, Yeonuk Choi, Edgar E. Vidal. Flusilicic acid leaching of galena. Hydrometallurgy 2003 - Fifth International Conference Volume I: Leaching and Solution Purification[C]. Edited by C. A. Young et al., TMS 2003, 461 ~ 473.
- [19] Tsvetan Dobrev, Stephan Rashkov. Process during the electrorefining and electrowinning of lead[J]. Hydrometallurgy, 1996, 40: 277 ~ 291.
- [20] 俞小花, 复杂铜、铅、锌、银多金属硫化矿综合回收利用研究[D]. 昆明理工大学博士学位论文, 2008.

Extend Progress in Research on Lead

Electrowinning in the Process of Lead Hydrometallurgy

YU Xiao-hua¹, LU Shun-li², XIE Gang^{1,3}, LI Rong-xing¹, LI Yong-gang³, TIAN Lin¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China;

2. Wenshan College, Wenshan, Yunnan, China;

3. Technology Center of Yunnan Metallurgy Group Co., Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Owing to the requirements of environmental protection and restricted by lead resources, great attention has been paid to the lead hydrometallurgy in recent years. Moreover, the process of lead electrowinning is one of the key technologies for realizing lead hydrometallurgical process. This paper introduced the development status of the lead electrowinning technology, and compared and analyzed some important technological parameters of lead electrowinning in the systems of chloride salt, fluoroboric acid and fluorsilicic acid.

Key words: Lead hydrometallurgy; Lead electrowinning; Research advancement

(上接 30 页)

- [20] Hui Zhang, Xiangyang Ma, Jin Xu, et al. Arrays of ZnO nanowires fabricated by a simple chemical solution route[J]. Nanotechnology, 14(2003): 423 ~ 426.
- [21] Xinghua Yang, Changlu Shao, Hongyu Guan, et al. Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor[J]. Inorganic Chemistry Communications, 7(2004): 176 ~ 178.
- [22] 贺英, 王均安, 桑文斌, 支华军, 雷芝红, 高利聪. 高分子软模板法自组装生长 ZnO 纳米线及其光学性能[J]. 发光学报, 2006, 27(5): 766 ~ 772.
- [23] 周新木, 李炳伟, 张丽, 等. 模板法制备氧化锌片状晶体[J]. 化工新型材料, 2007, 35(1): 70 ~ 72.

Preparation of ZnO Nanorods by One - step Solution Growth Method

MA Zheng-xian, ZHANG Ning, YAN Ping-ke, CAO Xiao-ting

(Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning, China)

Abstract: The ZnO nanorods were prepared through one - step solution growth method by using ZnCl₂ and NaOH as raw materials, and taking sodium dodecyl sulfonate (SDS) and hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as surface active agents. Results showed that the diameter of synthesized ZnO nanorods is in the range of 20 ~ 40nm, and the length of the ZnO nanorods is up to 150nm ~ 2μm.

Key words: Zinc oxide (ZnO); Nanorod; Surface active agent