

超临界水热合成纳米氧化锌的动力学及 聚乙烯吡咯烷酮耦合作用机理研究

赵君安, 刘璐, 王树众, 刘慧, 杨健乔

(西安交通大学能源与动力工程学院, 西安, 710049)

摘要: 为了获得超临界水热合成过程中纳米氧化锌的结晶动力学机理及表面改性作用机理, 分析了温度、时间驱动下的结晶动力学曲线, 获得了纳米氧化锌在成核、生长过程的速率及活化能。同时采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对氧化锌进行原位表面改性, 通过分析不同比例 PVP 和 KOH 作用下合成的氧化锌形貌, 获得了 PVP 和 KOH 的耦合作用机理。实验结果表明: 纳米氧化锌在成核过程中的活化能为 $603.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在生长过程中的活化能为 $63.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在成核阶段比生长阶段消耗的能量更多; 在前驱物、KOH、PVP 的物质的量浓度比为 1 : 3 : 2 时合成了粒径最小的纳米氧化锌颗粒, 平均粒径为 6.9 nm; 当 KOH、PVP 的浓度比过高时, 纳米氧化锌颗粒表面过量的 PVP 使其成为凝胶类沉积物, 形成一种团聚体从而导致合成纳米颗粒的粒径变大。

关键词: 超临界水热合成; 纳米氧化锌; 结晶动力学; 表面改性

中图分类号: TM912.9; O781 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202411015 **文章编号:** 0253-987X(2024)11-0156-08

Research on Kinetics and PVP Coupling Mechanism of Nanoscale Zinc Oxide Synthesized by Supercritical Water Hydrothermal Method

ZHAO Jun'an, LIU Lu, WANG Shuzhong, LIU Hui, YANG Jianqiao

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Supercritical hydrothermal synthesis (SCHS) is an efficient and green technology for preparing advanced nano-powders, which can promote the development of high-quality nanoscale ZnO. In order to obtain the crystallization kinetics and surface modification mechanism of nanoscale ZnO during the SCHS process, this paper analyzes the crystallization kinetics curves driven by temperature and time to obtain information on the rates and activation energies of nanoscale ZnO in nucleation and growth processes. Additionally, polyvinylpyrrolidone (PVP) is used to modify ZnO surface in situ. By analyzing the morphology of zinc oxide synthesized under different PVP and KOH ratios, the coupling mechanism of PVP and KOH is determined. The results indicate that the activation energy of nanoscale is $603.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ during nucleation and $63.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ during growth, with more energy consumed in the nucleation stage than in the growth stage. Nanoscale ZnO particles with the smallest size are synthesized when the precursor, KOH, and PVP concentration ratio is 1 : 3 : 2, with an average particle size of 6.9 nm. When the KOH to PVP concentration ratio is too high, excess PVP on the surface of ZnO nanoparticles leads to gel-like deposits, forming aggregates that result in an increase in the particle size of the

收稿日期: 2024-03-25。 作者简介: 赵君安(2000—), 男, 硕士生; 王树众(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。

基金

项目: 国家自然科学基金资助项目(52101096; 52176162); 陕西省重点研发计划资助项目(2024GX-YBXM-314)。

网络出版时间: 2024-07-29

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20240729.1307.002>

synthesized nanoparticles.

Keywords: supercritical water hydrothermal synthesis; nanoscale zinc oxide; crystallization kinetics; surface modification

纳米氧化锌(ZnO)是一种多功能新型无机材料,从宏观尺寸减小到纳米尺度所产生的特殊性能(表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应)使得ZnO具有巨大的潜在应用^[1-3]。ZnO由于宽带隙和大的激子结合能,在光电和医疗领域具有非常广泛的应用^[4-5],可用于滤波器^[6]、光电探测器^[7]、气体传感器^[8]、压敏电阻及抗菌剂等^[9]。目前,一些生产纳米ZnO的方法已经逐渐工业化,例如沉淀法^[10]、水热法^[11]、气相沉积法^[12]等。沉淀法利用沉淀剂的缓慢分解,与溶液中的构晶离子结合,使沉淀物均匀缓慢生长以制得纳米颗粒;水热法以水为溶剂,将KOH溶液与锌盐溶液混合,通过水热合成反应制备纳米颗粒;气相沉淀法将原料通过高温转化为气态,由化学反应生成所需物质后迅速冷凝沉积为纳米颗粒。这些方法均存在一些难以克服的问题:沉淀法由于反应物与沉淀剂直接接触而沉淀,易产生团聚而导致产物粒径分布较宽、分散性差;水热法的反应速率较慢,反应时间长,工业化生产效率低;气相沉积法的反应条件较为苛刻,一般需在1 000℃的高温下进行,对设备以及工艺要求非常严格,因此成本居高不下。近年来,由于环境友好,基于水的反应具有对人类无害、不易燃、完全可回收的优势,因而得到了广泛研究。超临界水(SCW, 温度 $T > 374.15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 压力 $p > 22.5\text{ MPa}$)具有特殊性质,在接近临界点状态下,水的密度、黏度和介电常数均急剧下降,扩散系数和离子迁移率都有所增加,从而极大地影响了金属盐的水解,并产生了颗粒的过饱和及成核作用^[13]。

超临界水热合成(SCHS)是一种基于超临界水的新型纳米金属或金属氧化物合成技术。通过改变工艺参数,例如温度、压力、反应时间等,可以从前驱物中通过快速水解、脱水生产纳米ZnO颗粒^[14]。与沉淀法、水热法、气相沉积法相比,SCHS具有成核速率快、产物形貌粒径可控、可轻松完成原位改性、绿色环保无污染和反应时间极快等优势。针对反应温度的影响,Demoisson等^[15]在30 MPa和294℃条件下合成了直径为31 nm、长度为37 nm的纳米棒,而在396℃的超临界条件下合成了平均粒径为22 nm的球形纳米粒子,证明了反应温度的变化会强烈影响粒子的粒径和形貌。反应压力对于超临界水热合成过程也是重要参数,毛志强等^[16]研究了0~24 MPa压力下制备的纳米ZnO,发现在较低压

力下粒子出现了较为明显的聚集现象且分散性较差,而在较高压力下生成的纳米ZnO晶体质量更高。反应时间在超临界水热合成过程中亦是极为重要的参数。控制反应时间的方法主要有两个,一个是改变反应结构,另一个是改变反应流量。Sue等^[17]通过改变其设备的喷嘴内径,发现在喷嘴内停留时间越长,粒径越大,采用内径为0.3 mm的微反应器使得反应时间缩短为0.03 s,制备出了平均粒径为9 nm的纳米ZnO晶体^[18],结果表明较小的反应结构有利于反应时间的缩短,从而合成更小的纳米ZnO颗粒。此外,改变反应流量对反应时间的影响也较大。Sue等^[19]将前驱物流量从 $3\text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ 提升到 $4.5\text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ 后,发现纳米棒的长度从293 nm降低到230 nm,直径从95 nm降低到38 nm。对于反应时间的研究较为成熟,但是对于动力学的研究开展的较少,需要进一步建立起动力学理论来分析解释纳米ZnO晶体结晶、成核和生长的机理。

此外,表面修饰剂能够有效改变产物颗粒的粒径与形貌,控制独特的晶体生长和良好的颗粒分散性。Aksomaityte等^[20]通过掺入聚乙烯吡咯烷酮(PVP),成功地制备了尺寸范围为5~70 nm的球形纳米级银颗粒。PVP的加入有效地控制了颗粒形貌,提高了纳米颗粒的分散性。Kubota等^[21]研究了表面改性剂PVP在SCHS过程中的热稳定性。然而,对于超临界水热合成ZnO过程中KOH和表面改性剂的作用机制尚未开展研究。

本文在反应时间与温度的维度下对超临界水热合成纳米ZnO过程中的结晶动力学进行研究,分析纳米ZnO在成核、生长过程的速率及活化能信息,揭示超临界水热合成纳米ZnO的结晶机理。此外,使用SCHS改变硫酸锌和氢氧化钾的比例制备出不同尺寸和形状的纳米ZnO颗粒,通过PVP对ZnO进行原位表面改性,同时获得PVP和KOH的耦合作用机理,为工业化生产过程提供参考依据。

1 实验方法及测试方案

1.1 实验材料

将精确量的七水硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 质量分数为99%,百分比数字在下文均表示质量分数)、矿化剂氢氧化钾(KOH, 85%)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 97%)溶解于超纯水中,用以制备不同浓度

(本文所述浓度均为物质的量浓度)的前驱物、添加剂和表面改性剂溶液。以上试剂均购自上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 实验仪器和程序

采用如图 1 所示的连续式水热合成装置进行动力学实验研究,该装置主要由纯水储罐、前驱物储罐、添加剂储罐、纯水泵、前驱物泵、添加剂泵、电加热器、T 型混合器 1、T 型混合器 2、管式反应器、冷却器、比例卸荷阀和收集储罐等部件组成。管式反应器外部加设石棉保温材料。冷却器为套管式冷却器,可以将温度为 400 ℃ 的反应流体降至常温。比例卸荷阀可以控制阀前压力的范围为 0~40 MPa。该装置中管路、阀门、仪表、反应器等均采用 316 不锈钢材质。

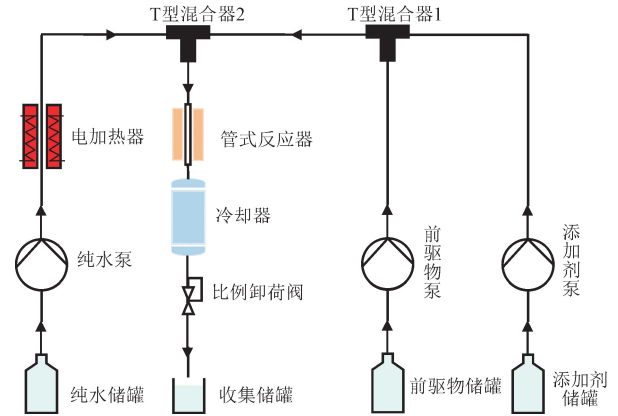


图 1 连续式超临界水热合成设备流程图
Fig. 1 Schematic diagram of continuous SCHS device

反应时间主要通过改变连续式水热合成装置中反应器的管长来控制。由于在不同温度下水的密度不同,导致其在反应管中的反应时间也会产生变化。反应时间通过下式求出

$$t = \frac{V}{F} \left(\frac{\rho_T}{\rho_{298}} \right) \tag{1}$$

式中: t 表示反应时间; V 表示反应器的体积; F 表示常温下管内体积流量; ρ_T 表示反应温度下流体的密度; ρ_{298} 表示 25 ℃ 下流体的密度。

将反应出水进行高速离心,离心完成后取出离心管上层清液,将固相颗粒留在管内进行分散清洗,该过程重复 3 次。清洗完成后的样品放置在真空干燥箱中,在 60 ℃ 的条件下干燥 24 h。

1.3 粉末表征

采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对纳米颗粒的物相组成、结晶度等进行分析。在测试前先对样品进行充分研磨,测试过程采用常温常规扫描,扫描速度为 12°/min, 2 θ 扫描范围

为 10°~90°。测试数据通过 MDI Jade 6.0 软件进行拟合分析。通过 JEOL JEM-2100 型号透射电子显微镜 (TEM) 观察 ZnO 纳米颗粒的形貌和尺寸。将合成的粉末分散在乙醇中并进行超声分散和稀释,通过移液枪滴于 200 目碳膜涂覆的铜网上,然后进行烘干以获取样品。

2 实验结果与讨论

纳米氧化锌制备工艺参数及结晶度见表 1。在 300 ℃、350 ℃ 和 400 ℃ 3 个温度条件下,通过研究反应时间对纳米 ZnO 晶体结晶度的影响,从而探究结晶过程中成核和生长速率等。

表 1 纳米氧化锌制备工艺参数及结晶度					
Table 1 Preparation parameters and crystallinity of ZnO					
序号	温度/℃	压力/MPa	反应管长度/cm	反应时间/s	结晶度/%
1	300	25	9.4	3.73	90.94
2	300	25	15.1	5.99	92.94
3	300	25	19.0	7.54	93.48
4	300	25	29.3	11.63	93.59
5	350	25	5.6	1.87	89.93
6	350	25	15.1	3.14	92.19
7	350	25	19.0	5.04	92.86
8	350	25	29.3	9.79	94.19
9	400	25	5.6	0.50	89.20
10	400	25	9.4	0.84	90.64
11	400	25	19.0	1.69	90.94
12	400	25	29.3	2.61	92.21

2.1 结晶动力学

2.1.1 结晶动力学曲线

通过分析结晶度与反应时间的关系来开展结晶动力学研究。图 2 为不同温度 (300、350、400 ℃) 下结晶度随时间的变化情况。由图可见,水热结晶过程分为诱导期、生长期和稳定期 3 个不同的阶段。

诱导期是结晶过程的起始成核阶段,该阶段是在相对较短的时间内形成大量的晶核。诱导时间 t_0 定义为结晶度从 0% 到 4% 的时间,包括松弛、成核和过渡时间^[22]。然而,在亚/超临界条件下由于成核过程极快,诱导时间很难通过实验方法获得,因此本节通过理论计算获得 3 个温度条件下的诱导时间。通常诱导时间与成核速率互为倒数^[23],因此可以通过计算成核速率来确定诱导时间。成核速率 $\dot{n}_0$ 可通过下式得到

$$\dot{n}_0 = A_0 \exp \left[- \frac{16 \pi \sigma^3 v_m^2}{3 (k_B T)^3 (\ln \lambda)^2} \right] \tag{2}$$

式中: A_0 为指数前因子,其理论值为 10³⁴ cm⁻³ · s⁻¹; σ 表

示纳米粒子和水间的界面能,取为 $0.653 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ [24]; v_m 表示纳米颗粒分子的体积,3 个温度下的分子体积可通过文献[25] 中的数据进行插值法计算取得; k_B 表示玻尔兹曼常数; T 表示温度; λ 表示过饱和度,可通过溶解度计算获得,溶解度数据来源于文献[26-27]。

诱导期之后紧接着进入生长期,该阶段为晶体快速生长的过程。在生长期内结晶曲线的斜率被视为纳米晶体的生长速率,晶体进一步的生长会导致形成热力学更稳定的相,生长期结束时晶体的结晶度基本在 90% 以上。

快速生长期结束后,稳定的纳米 ZnO 晶体基本已经形成,紧接着会过渡到下一阶段的稳定期,该阶段主要为生长速率降低的缓慢生长过程。在稳定期内,纳米 ZnO 将保持极慢的生长速率进行生长,直至达到 100% 结晶度。

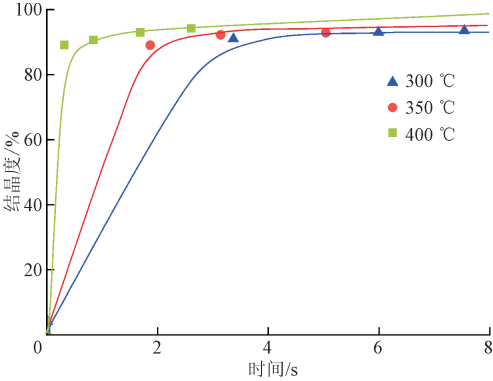


图 2 不同温度下结晶度随时间的变化
Fig. 2 Variation of crystallinity with time at different temperatures

表 2 为不同结晶温度下的诱导时间和稳定时间。结果表明,随着温度的升高,诱导时间和稳定时间均缩短。在 300 °C 时,诱导时间为 $1.71 \times 10^{-20} \text{ s}$, 稳定时间为 3.55 s。在 350 °C 时,分别减少至 $2.01 \times 10^{-25} \text{ s}$ 和 1.87 s, 400 °C 时分别减少至 $1.24 \times 10^{-28} \text{ s}$ 和 0.58 s。

表 2 不同温度合成纳米氧化锌的诱导及稳定时间
Table 2 Induction and stabilization time of nano-ZnO synthesized at different temperatures

反应 温度/°C	诱导 时间/s	稳定 时间/s	稳定期起点 结晶度/%
300	1.71×10^{-20}	3.55	88.55
350	2.01×10^{-25}	1.87	89.15
400	1.24×10^{-28}	0.58	87.95

2.1.2 成核过程分析

本节主要对结晶过程中的成核阶段进行分析。通过数据计算出纳米 ZnO 在 300、350 和 400 °C 下的诱导时间分别为 1.71×10^{-20} 、 2.01×10^{-25} 和 $1.24 \times 10^{-28} \text{ s}$ 。结果表明,随着温度的升高,晶体的诱导期时间明显缩短,也就是成核速率明显提升。尤其在达到 400 °C 的超临界状态时,晶体的成核速率非常快。成核速率的加快主要是由于较高的温度下密度、介电常数和黏度急剧降低导致,这能够明显地表现出超临界水具有的独特优势。

为了进一步得到成核过程中的活化能信息,首先需要假设成核是一种能量活化过程,它控制诱导期间的速率,至少在该过程的第一阶段,其体积、温度和溶液浓度是恒定的[22]。成核阶段的活化能 E_i 根据下式中与温度相关的成核速率关系计算得出

$$\ln \dot{n}_0 = \ln A_i - \frac{E_i}{RT}$$

(3)

式中: $\dot{n}_0$ 由诱导期时间 t_0 的倒数确定; A_i 表示成核期的指数前频率因子; E_i 表示成核过程表观活化能; R 表示气体常数,取值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

根据所得到的成核速率(诱导时间的倒数)与温度的数量关系,拟合出图 3 所示纳米 ZnO 在诱导期成核速率与温度相关的阿伦尼乌斯图及方程。由式(2)可以看出,图 3 中的斜率为 E_i/R , 截距为 $\ln A_i$, 因此根据拟合数据可获得成核阶段的活化能 E_i 为 $603.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 频率因子 $\ln A_i$ 为 172.48。

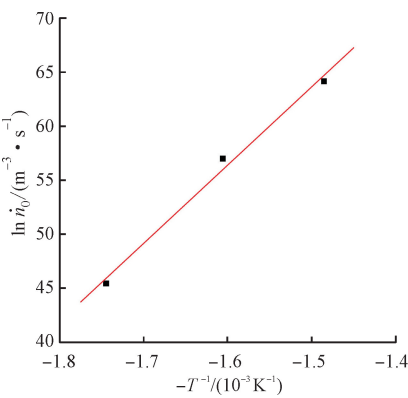


图 3 纳米 ZnO 在诱导期成核速率与温度相关的阿伦尼乌斯图
Fig. 3 Temperature-dependent Arrhenius plots of nucleation rates of nano-ZnO during the induction phase

2.1.3 生长过程分析

本节主要对结晶过程中的生长阶段进行分析。结晶曲线斜率的突变表明诱导期结束并开始快速晶

体生长,生长期结晶曲线的斜率为晶体的生长速率。根据动力学曲线,得到纳米 ZnO 晶体在 300、350 和 400 ℃ 下的生长期结晶曲线斜率分别为 23.31、45.95 和 170.41。结果表明,曲线斜率随着温度的增加而增加,纳米 ZnO 晶体的生长速率也随之加快。这主要是由于温度的增加导致介电常数降低,生长速率加快。

与成核阶段类似,生长阶段的活化能 E_g 根据下式中与温度相关的生长速率关系计算得出

$$\ln k_g = \ln A_g - \frac{E_g}{RT}$$

(4)

式中: k_g 表示生长速率; A_g 表示生长期的指数前频率因子; E_g 表示生长过程表观活化能。

根据所得到的生长速率与温度的关系,拟合出图 4 所示的阿伦尼乌斯图及方程,图 4 中的斜率为 E_g/R ,截距为 $\ln A_g$,因此根据拟合数据可获得 E_g 为 $63\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A_g$ 为 16。

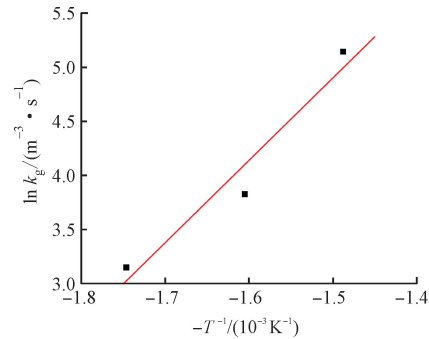


图 4 纳米 ZnO 生长期生长速率与温度相关的阿伦尼乌斯图
Fig. 4 Temperature-dependent Arrhenius plots of growth rates during the growth period of nano-ZnO

将成核过程与生长过程的活化能信息汇总至表 3 中进行对比。活化能越高代表需要克服越多的能量障碍。从结果看出纳米 ZnO 在成核阶段比生长阶段消耗的能量更多,也就是说明成核过程相比生长过程更难发生。一旦成核发生后,纳米 ZnO 将非常容易的进行快速生长。

表 3 纳米 ZnO 成核和生长阶段活化能及频率因子的对比

Table 3 Comparison of activation energies and frequency factors of nano-ZnO at nucleation and growth stages

$E_i /$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$E_g /$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\ln A_i /$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\ln A_g /$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
603.06	63.10	172.48	16.27

2.2 PVP 和 KOH 的耦合作用机理研究

通过改变前驱物、KOH 和 PVP 的浓度探究了 PVP 和 KOH 的耦合作用,实验具体参数见表 4,前驱物路、矿化剂路、超临界水路 3 组实验采用的体积流量比均为 1:1:10。不同 KOH 浓度下合成的纳米 ZnO 的透射电镜(TEM)照片如图 5 所示。在不加 PVP 的情况下,随着 KOH 浓度的增加,合成的 ZnO 颗粒粒径减小。低 KOH 浓度下会优先产生 ZnOH^+ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,而在 KOH 浓度达到一定值后会转变为 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 和 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$,有研究表明这两种中间产物类型不仅影响了纳米 ZnO 的生长速率,而且对晶体生长方向有不同的控制作用。羟基的数量对应于反应位点的数量, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 具有更多的羟基数量,因此具有最高的反应性,更容易发生化学反应,从而在较高的 KOH 浓度下,反应的生长速率加快^[28]。

表 4 连续式超临界水热合成过程中的 PVP 和 KOH 的耦合实验
Table 4 Experiments on the coupling of PVP and KOH in the continuous SCHS process

实验 序号	温度/℃	压力/MPa	反应 时间/s	ZnSO ₄ 浓度/ (mol · L ⁻¹)	KOH 浓度/ (mol · L ⁻¹)	PVP 浓度/ (mol · L ⁻¹)	颗粒平均 尺寸/nm	颗粒尺寸 范围/nm
1	400	25	1.59	0.010	0.02	0	40.91	20.33~52.21
2				0.010	0.03	0	30.70	12.41~64.98
3				0.010	0.04	0	26.04	15.65~40.69
4				0.010	0.06	0	17.46	7.54~50.00
5				0.010	0.03	0.02	6.90	4.00~10.00
6				0.005	0.03	0.02	27.39	8.54~71.89
7				0.005	0.04	0.025	56.50	50.00~60.00

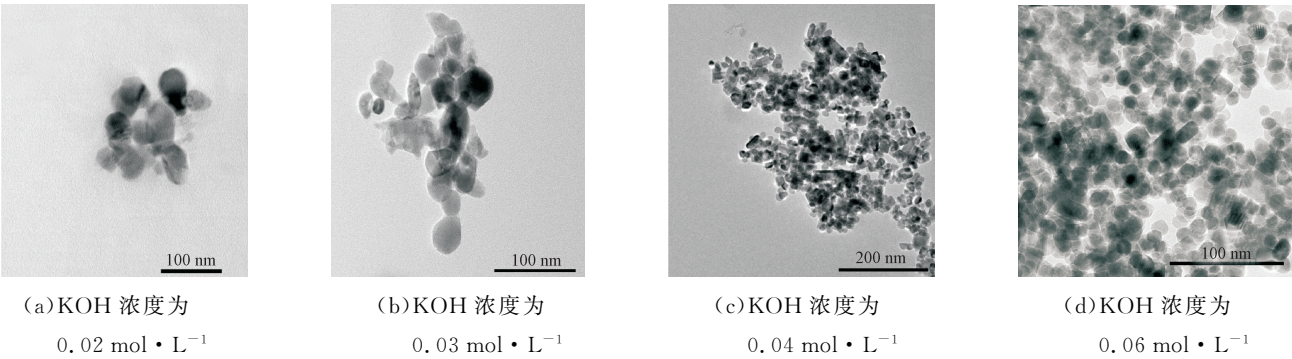


图 5 不同 KOH 浓度下合成的 ZnO 产物 TEM 图

Fig. 5 TEM images of the synthesized ZnO products at different KOH concentrations

虽然 PVP 在单独作用时可以实现对纳米颗粒的分散,但在 KOH 浓度和 PVP 浓度变化的过程中,其对于粒径的作用不再呈现正影响趋势。PVP 和 KOH 浓度变化合成的 ZnO 产物 TEM 照片如图 6 所示。由图可知,前驱物、KOH、PVP 的浓度比为 1 : 3 : 2 时是适宜的比例,合成了粒径最小的纳米

ZnO 颗粒,平均粒径为 6.9 nm。当前驱物、KOH、PVP 的浓度比增加至 1 : 6 : 4 时,PVP 的分散作用逐渐减弱,并在颗粒之间形成了黏结的团聚体,此时 PVP 的分散作用减弱。当前驱物、KOH、PVP 的浓度比为 1 : 8 : 5 时,ZnO 颗粒表面完全被 PVP 所覆盖,形成 PVP 凝胶,此时 PVP 已不再具有分散作用。

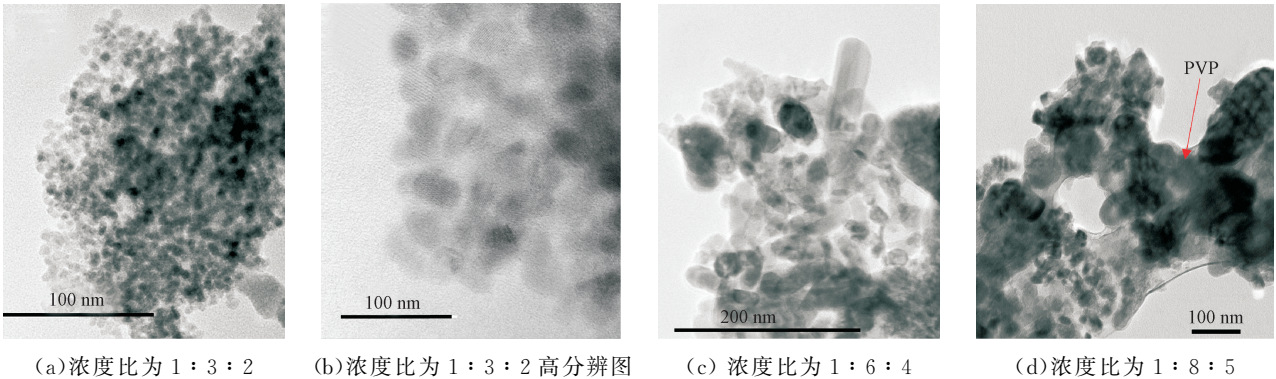


图 6 前驱物、KOH、PVP 的浓度比变化合成的 ZnO 产物 TEM 图

Fig. 6 TEM images of the synthesized ZnO products under different concentration ratio of precursors, KOH and PVP

KOH 和 PVP 的耦合作用机制如图 7 所示。由图可见,当 KOH 浓度较低时,超临界状态合成的 ZnO 纳米颗粒较少,附着在其表面的单体 PVP 较少,对其生长的抑制作用较差,ZnO 微晶之间的范德华力大于表面 PVP 的分散作用,ZnO 微晶容易长成大颗粒。随着 KOH 浓度的适度增加,pH 值增加,ZnO 的粒径减小,附着在其表面的 PVP 能够实现大面积包覆从而正常发挥分散作用,因此容易实现 ZnO 的单分散。当 KOH 浓度过高时,ZnO 纳米颗粒表面的 PVP 过量导致其成为凝胶类沉积物,包裹着纳米颗粒的 PVP 单体可能由于范德华力、氢键或者化学键的作用形成一种团聚体,从而导致合成纳米颗粒的粒径变大。

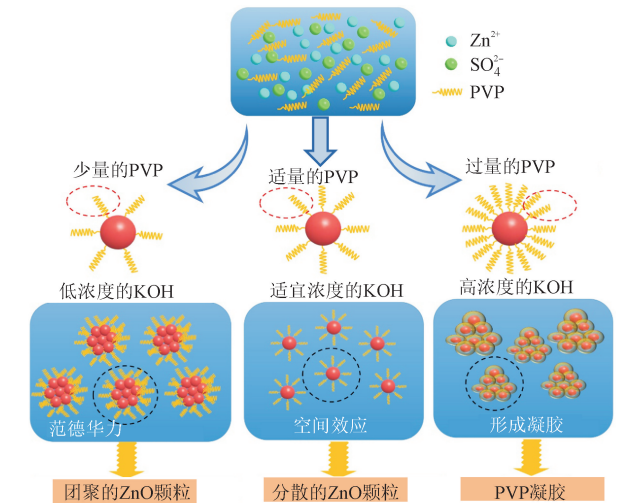


Fig. 7 Coupled mechanism of action of PVP and KOH

3 结 论

本文通过分析不同工艺条件下制备的纳米 ZnO 的结晶度,绘制了温度、时间驱动下的结晶动力学曲线,获得了纳米 ZnO 在成核、生长阶段的活化能信息。在不同比例 PVP 和 KOH 条件下制备了不同形貌的纳米 ZnO,揭示了 PVP 和 KOH 的耦合作用机理,主要结论如下。

(1) 纳米 ZnO 在成核阶段的活化能为 $603.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在生长阶段的活化能为 $63.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 成核阶段比生长阶段消耗的能量更多。活化能越高代表需要克服越多的能量障碍,说明成核过程相比生长过程更难发生。一旦成核发生后,纳米 ZnO 将非常容易地进行快速生长。

(2) 当 KOH 浓度过高时, ZnO 纳米颗粒表面的 PVP 过量导致其成为凝胶类沉积物,包裹着纳米颗粒的 PVP 单体可能由于范德华力、氢键或者化学键构成一种团聚体,从而导致合成纳米颗粒的粒径变大。优化出最适宜的前驱物、KOH、PVP 的浓度比为 1:3:2,并制备了平均粒径为 6.9 nm 的 ZnO。

参考文献:

- [1] ZHANG Hui, YANG Deren, JI Yujie, et al. Low temperature synthesis of flowerlike ZnO nanostructures by cetyltrimethylammonium bromide-assisted hydrothermal process [J]. The Journal of Physical Chemistry: B, 2004, 108(13): 3955-3958.
- [2] DEMOISSON F, PIOLET R, BERNARD F. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures in supercritical domain: Effect of the metal salt concentration ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) in alkali medium (KOH) [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2015, 97: 268-274.
- [3] WOJNAROWICZ J, CHUDOBA T, LOJKOWSKI W. A review of microwave synthesis of zinc oxide nanomaterials: reactants, process parameters and morphologies [J]. Nanomaterials, 2020, 10(6): 1086.
- [4] DEMOISSON F, PIOLET R, ARIANE M, et al. Influence of the pH on the ZnO nanoparticle growth in supercritical water: experimental and simulation approaches [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2014, 95: 75-83.
- [5] HAN N S, SHIM H S, SEO J H, et al. Optical properties and lasing of ZnO nanoparticles synthesized continuously in supercritical fluids [J]. Chemical Physics Letters, 2011, 505(1/2/3): 51-56.
- [6] EMANETOGLU N W, GORLA C, LIU Y, et al. Epitaxial ZnO piezoelectric thin films for saw filters [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 1999, 2(3): 247-252.
- [7] LIANG S, SHENG H, LIU Y, et al. ZnO schottky ultraviolet photodetectors [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 225(2/4): 110-113.
- [8] MITRA P, CHATTERJEE A P, MAITI H S. ZnO thin film sensor [J]. Materials Letters, 1998, 35(1/2): 33-38.
- [9] OHARA S, MOUSAVAND T, UMETSU M, et al. Hydrothermal synthesis of fine zinc oxide particles under supercritical conditions [J]. Solid State Ionics, 2004, 172(1/4): 261-264.
- [10] 汤蛟宁, 龚晓钟, 李均钦. 均匀沉淀法制备纳米氧化锌的研究 [J]. 无机材料学报, 2006, 21(1): 65-69. TANG Jiaoning, GONG Xiaozhong, LI Junqin. Synthesis of nanometer ZnO particles by directly precipitation method [J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(1): 65-69.
- [11] 苏照伟, 方莹, 李镇, 等. 水热法制备纳米氧化锌的因素探究 [J]. 中国陶瓷, 2013, 49(6): 13-15. SU Zhaowei, FANG Ying, LI Zhen, et al. Research on the factors of ZnO nanoparticles prepared by hydrothermal method [J]. China Ceramics, 2013, 49(6): 13-15.
- [12] 谢云龙, 钟国, 杜高辉. 硫化锌与硫化锌/氧化锌异质结纳米线的化学气相沉积法制备与表征 [J]. 化学学报, 2012, 70(10): 1221-1226. XIE Yunlong, ZHONG Guo, DU Gaohui. Preparation and characterization of ZnS and ZnS/ZnO heterostructure nanowire by chemical vapor deposition [J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(10): 1221-1226.
- [13] RUIZ-JORGE F, PORTELA J R, SÁNCHEZ-ONE-TO J, et al. Synthesis of micro-and nanoparticles in sub-and supercritical water: from the laboratory to larger scales [J]. Applied Sciences, 2020, 10(16): 5508.
- [14] GOODALL J B M, ILLSLEY D, LINES R, et al. Structure-property-composition relationships in doped zinc oxides: enhanced photocatalytic activity with rare earth dopants [J]. ACS Combinatorial Science, 2015, 17(2): 100-112.
- [15] DEMOISSON F, PIOLET R, BERNARD F. Hydrothermal synthesis of ZnO crystals from $\text{Zn}(\text{OH})_2$ metastable phases at room to supercritical conditions [J]. Crystal Growth & Design, 2014, 14(11): 5388-5396.
- [16] 毛志强. 超临界(亚临界水)法连续制备形貌可控的纳米氧化锌及其光催化性能 [D]. 上海: 上海交通大学,

- 2013; 31-32.
- [17] SUE K, MURATA K, KIMURA K, et al. Continuous synthesis of zinc oxide nanoparticles in supercritical water [J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(5): 659-662.
- [18] SUE K, KIMURA K, ARAI K. Hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals using microreactor [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(25): 3229-3231.
- [19] SUE K, KIMURA K, YAMAMOTO M, et al. Rapid hydrothermal synthesis of ZnO nanorods without organics [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(26): 3350-3352.
- [20] AKSOMAITYTE G, POLIAKOFF M, LESTER E. The production and formulation of silver nanoparticles using continuous hydrothermal synthesis [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 85: 2-10.
- [21] KUBOTA S, MORIOKA T, TAKESUE M, et al. Continuous supercritical hydrothermal synthesis of dispersible zero-valent copper nanoparticles for ink applications in printed electronics [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2014, 86: 33-40.
- [22] HASSANZADEH N, SADRNEZHAAD S K, GHORBANZADEH M. An investigation of crystallization kinetics of the $\text{Na}_3\text{MnCO}_3\text{PO}_4$ cathode material, synthesized by the hydrothermal method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 214: 73-79.
- [23] PAN Feng, LU Xuchen, WANG Yun, et al. Synthesis and crystallization kinetics of ZSM-5 without organic template from coal-series kaolinite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 184: 134-140.
- [24] LEITNER J, SEDMIDUBSKÝ D, JANKOVSKÝ O. Effect of ZnO nanosizing on its solubility in aqueous media [J]. *Micro & Nano Letters*, 2018, 13(11): 1585-1589.
- [25] CHERGUI Y, AOUAROUN T, HADLEY M J, et al. Molecular dynamics simulation of ZnO wurtzite phase under high and low pressures and temperatures [J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(11): 115016.
- [26] BÉNÉZETH P, PALMER D A, WESOŁOWSKI D J, et al. New measurements of the solubility of zinc oxide from 150 to 350 °C [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2002, 31(12): 947-973.
- [27] AKINFIEV N N, PLYASUNOV A V. Steam solubilities of solid MoO_3 , ZnO and Cu_2O , calculated on a basis of a thermodynamic model [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, 338: 232-244.
- [28] ORITA Y, AKIZUKI M, OSHIMA Y. Kinetic analysis of zinc oxide anisotropic growth in supercritical water [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 154: 104609.

(编辑 武红江)