

等离子体电弧法制备的带状纳米锌的表征

黎明¹, 刘雅超¹, 郭慧尔², 闫志巾¹, 吕惠民¹, 阎鹏勋³

(1. 西安理工大学理学院, 陕西 西安 710054)

(2. 合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

(3. 兰州大学等离子体与金属物理研究所, 甘肃 兰州 730000)



黎明

摘要: 约束弧等离子体电弧法用等离子体高温热源激发高能粒子的化学反应, 并与骤冷技术结合构成一个制备金属纳米粉体或化合物纳米粉末材料的等离子体过程, 能极好地制备高熔点(例: Ni, Fe, C等)或低熔点(例: Al, Zn等)的纳米粉末, 是当前极具工业化生产应用前景的方法之一。用约束弧等离子体电弧法制备了纳米 Zn 粉末, 用 XRD, TEM, TG, DTA 技术研究了纳米 Zn 粉末的结构、晶粒大小、晶粒形貌和热稳定性。结果表明, 该粉体平均粒径小于 42 nm, 晶粒形貌为带状, 热稳定性好。此外该粉体具有高比表面积, 可用作化学反应的催化剂。

关键词: Zn 纳米颗粒; 约束弧等离子体电弧法; 晶粒形貌

中图分类号: TB383; O614.24 + 1 文献标识码: A 文章编号: 1674 - 3962(2011)

12 - 0061 - 04

Preparation and Characterization of Zn Nano-Particles Synthesized by Bound Arc Discharging Plasma Method

LI Ming¹, LIU Yachao¹, GUO Huier², YAN Zhijin¹, LÜ Huiming¹, YAN Pengxun³

(1. School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

(2. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(3. Institute for Plasma & Metal Materials, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Bound arc discharging plasma method, excited high-energy particles in chemical reactions by high-temperature plasma source, and combined with quenching technology to form a plasma process for preparation of metal or compounds nano-particles, can extremely well prepare the high melting point (example: Ni, Fe, C, etc.) or low melting point (example: Al, Zn, etc.) nano-powders, is currently a very promising industrial production methods. Nano-powders of Zn were prepared with the bound arc discharging plasma method. The typical structure, particle size, morphology and heat stability of the nano-powders were investigated by XRD, TEM, TG and DTA technologies. The results show that the nano-powders of Zn are nano-sized with the particle size of 42 nm, have band morphology, heat stability. In addition, the nano-powders of Zn can be used as the material in the chemical promoter for its novel character of heat stability and high specific surface area.

Key words: Zn nano-powders; bound arc discharging plasma method; nano-particle morphology

1 前言

纳米材料在材料科学中占有极其重要的地位, 制备高质量的金属纳米粉末的最常用的方法有电阻加热、高频感应、电子束、溶胶凝胶^[1]、激光法等。由于这些方法在设计、制备工艺、收集等方面存在着各自固有的缺陷, 因此存在能量耗损高、产率低、工艺流程复杂等诸

多问题, 使金属纳米粉末的生产成本极为昂贵, 很难得到广泛的工业应用。我们采用约束弧等离子体电弧法制备了金属纳米粉末和化合物纳米粉末, 该法用等离子体高温热源激发高能粒子的化学反应, 与骤冷技术组合成一个制备金属纳米粉体或化合物纳米粉末材料的等离子体过程, 不仅能极好地制备高熔点(例: Ni, Fe, C等)或低熔点(例: Al, Zn等)的纳米粉末^[2], 而且也能制备需要通过高温等离子体反应才能生成的物质, 是当前为数不多极具应用前景, 能进行大规模工业化生产的方法之一。约束弧等离子体电弧法^[3]克服了其它物理方法制备纳米颗粒工艺的不足和缺点, 我们用这种方法成功

收稿日期: 2010 - 08 - 05

基金项目: 西安理工大学青年科技研究计划项目(108210818)

通信作者: 黎明, 男, 1977年生, 硕士, 助教

地制得了粒度分布均匀、晶型完整、结晶较好、纯度极高的带状纳米锌粉末。

纳米锌材料有很强的自组织生长能力,在稳定的制备条件下,其分子间相互作用相当明显,锌分子能够严格按晶格排列外延生长,形成成分单一的结构。随着材料制备技术的发展,特殊形貌纳米锌颗粒的制备方法和生长机理具有很高的科研价值,成为当今纳米材料科学研究中的热点^[4]。

2 实验

2.1 带状纳米锌的制备

用约束弧等离子体装置制备纳米锌实验所用的原料为电解的高纯锌块。把锌块放入水冷铜坩锅中,先用机械泵把反应室抽成预真空,再用扩散泵进一步抽气,使反应室真空度提高以避免引入空气中的杂质。跟着充入适量的惰性气体(氩气),用高频引弧机引起小的等离子电弧,进而引起正式实验的等离子电弧,在放电过程中调整有关参数就可以控制晶体的形貌。放电 1 h 后,打开反应室收集纳米锌颗粒,放到乙醇中进行检测。

2.2 带状纳米锌结构表征

使用日本理学 Rigaku 公司的 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪确定样品的晶型并进行物相分析,根据衍射峰的半高宽计算晶粒的平均尺寸(Scherrer 公式)。用日本电子公司(JEOL)产 JEM-1200EX 型透射电子显微镜观察形貌和进行电子衍射分析,利用美国 DuPont 1090 分析仪对样品进行热重(TG)分析和差热(DTA)分析,用德国 GmbH Vario EL 型元素分析仪测定样品的 C, H, O, N 的含量。

3 结果和讨论

3.1 XRD 分析

样品的 XRD 谱,各峰的位置,强度和晶面指数如图 1 所示。

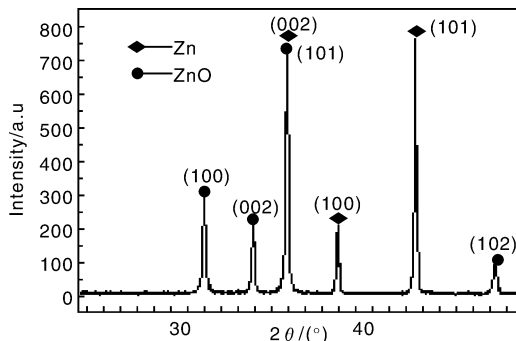


图 1 纳米 Zn 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of Zn nanoparticles

样品的衍射峰很尖锐,说明晶粒晶型完整,结晶较好。由各峰的位置可以很明显地知道样品中包含 Zn 和 ZnO。纳米颗粒由于有宽频带强吸收的特性,大多呈现黑色,纯的 ZnO 是白色,而收集的样品为灰黑色粉末,说明 Zn 颗粒表面有 ZnO 钝化层。由各峰的高度定性说明样品大部分为 Zn 颗粒,ZnO 颗粒的含量极少^[5]。

利用 Scherrer 公式可计算出沿反射面法线方向的晶粒尺寸(即晶粒的平均直径)为 42 nm,这说明样品为纳米级颗粒,与透射电镜照片观察得到的结果相符。

根据粒径与其比表面积之间的关系式: $d = \frac{6}{\rho S_w}$,代入 $d_{Zn} = 42 \text{ nm}$, $\rho_{Zn} = 7.14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,计算得 $S_w \approx 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,这样就估算出比表面积数值。样品为高比表面积材料,因此可以用作有机物化学反应的催化剂。

3.2 TEM 分析

纳米 Zn 样品形貌如图 2 所示,呈明显带状^[6],弯曲像长长的衣带,长约 1 500 nm,宽 40 nm 左右。带状纳米 Zn 样品的高倍放大形貌如图 3 所示,可以看到样品生长和结晶都很好。



图 2 带状纳米 Zn 颗粒的 TEM 照片

Fig. 2 TEM micrograph of band Zn nanoparticles

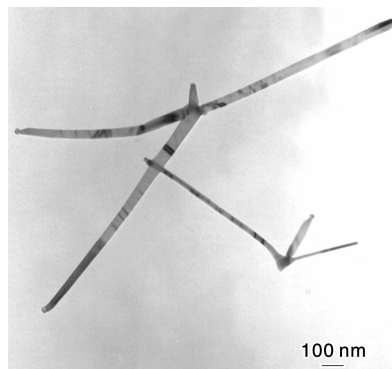


图 3 纳米 Zn 颗粒的 TEM 照片

Fig. 3 TEM micrograph of Zn nanoparticles

3.3 成分分析

表 1 是粉体样品的元素分析结果, 从表 1 可知, 粉体样品中 C, H, O, N 各元素的质量分数都比较小。

表 1 粉体的元素分析

Table 1 Element analysis of Zn nanopowders

Sample	N/%	H/%	O/%	C/%
Zn nanopowders	0.907	0.049	0.832	0.209

粉末样品中含有 C, H, N 元素, 是由于粉末样品表面吸附了空气中的 CO_2 , N_2 , H_2O 所致。样品进行元素分析之前没有进行完全除去样品表面吸附空气的处理。ZnO 有 2 个方面的来源: ① 纯的 Zn 原料在空气中, 很容易在表面形成一层极薄的氧化物钝化层, 氧化层也容易吸附空气中的 H_2O , 当实验时, 向铜坩锅中加入 Zn 原料实际上已经向反应器中引入了 ZnO, H_2O 等杂质, 虽然反应室在抽真空时, 吸附的空气一部分会被抽出反应器, 但是不能完全除去空气, 而 Zn 原料表面的 ZnO 薄膜更是无法除去, 故在加入 Zn 原料时已经引入氧元素; ② 在收集样品时, 由于 Zn 纳米颗粒表面活性高, 比块体 Zn 更容易在其表面形成一层氧化锌的钝化层, 因此 XRD 分析谱图中 ZnO 谱线很明显。当 Zn 纳米颗粒外表被包了一层极薄的 ZnO 膜后, ZnO 薄膜起了很好的钝化作用, 使空气中 O_2 与 ZnO 内 Zn 不可能再继续发生反应, 故样品中氧元素含量应该很低, 这与表 1 中氧元素分析的结果完全符合。

3.4 TG 和 DTA 分析

样品在空气中直接进行 TG 和 DTA 分析(见图 4, 5), 温度范围为室温至 550 $^{\circ}\text{C}$ 。

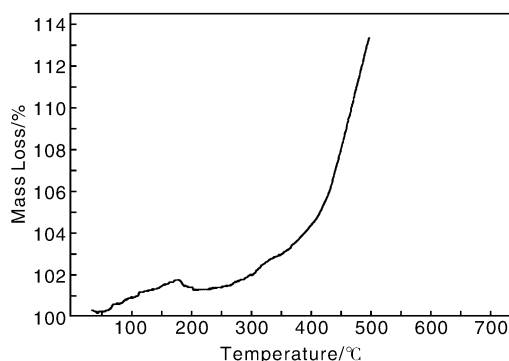


图 4 样品的 TG 曲线

Fig. 4 TG curve of sample

在 50 ~ 180 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 由 TG 曲线知, 样品有微弱增重, 由于在收集室收集纳米粉末时, 有些 Zn 纳米颗粒表面还没有被氧化形成 ZnO 钝化层或仅是被部分氧化, 而在 TG 实验中加热样品时, 没有被氧化或仅被部分氧化的纳米 Zn 颗粒表面继续氧化形成钝化层, 这样就有

很微弱的增重。由 DTA 曲线知, 在室温到 300 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 没有剧烈的吸热峰或放热峰, 这说明纳米 Zn 颗粒继续形成 ZnO 钝化层的反应极其微弱。

在 200 ~ 270 $^{\circ}\text{C}$, TG 有极微的失重, 这是上一段时间形成的氧化层阻碍了 ZnO 钝化层内 Zn 与空气中氧气的反应, 使样品再无增重, 而 ZnO 钝化层吸附的空气中水等气体分子由于加热脱附, 使样品有极微的质量减小。由于加热脱附的气体分子并不很多, 故 DTA 曲线中无明显的吸热峰。

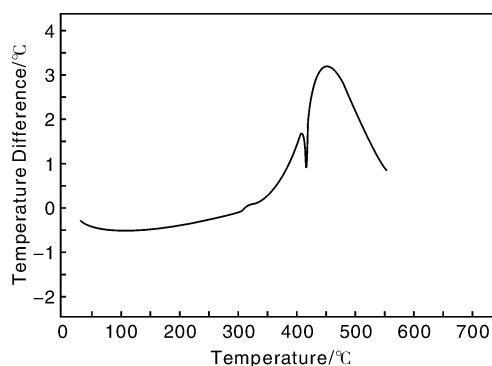
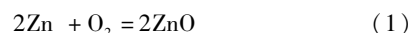


图 5 样品的 DTA 曲线

Fig. 5 DTA curve of sample

在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 锌纳米颗粒能够迅速发生氧化反应:



此氧化反应^[7]为放热反应能够放出大量的热, 在 DTA 曲线有很明显向上趋势, 但在 460 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一个很尖的吸峰, 这是由于 Zn 纳米颗粒达到熔点熔化时 (1) 式氧化反应放热很多, 很快就能提供样品全部的熔化热, 下降温度不多, 故 DTA 有很尖的吸峰。当 Zn 纳米颗粒熔化完成后, 样品温度继续升高, 熔化的 Zn 继续发生氧化反应, 放出大量热量, 由于不断有大量热放出样品温度继续升高, 氧化反应也越来越剧烈, 在到 460 $^{\circ}\text{C}$ 时反应最激烈。之后, 可能是 Zn 已经完全氧化生成 ZnO, 无氧化反应发生, 故不再放热。在 TG 曲线中, 增重极其明显, 与通过 DTA 曲线推知发生 (1) 式氧化反应的结论完全符合。

由 TG 和 DAT 图可知, 在室温至 300 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 所制备的 Zn 纳米颗粒样品的热稳定性很好, 完全能够应用于此温度范围内的催化剂中^[8]。

4 结 论

(1) 利用约束弧等离子体电弧法可以制备纯度高、杂质含量低、粒径分布窄(平均粒径 42 nm)、晶粒形状规则、结晶较好、具有六角密堆积结构、带状形貌的

Zn 纳米颗粒。

(2) 该粉体在室温至 300 ℃ 范围内具有很好的热稳定性和高比表面积, 可用作化学反应的催化剂。

参考文献 References

- [1] Guo Huier (郭慧尔), Yan Pengxun (闫鹏勋), Li Ming (黎明). 鞣酸还原法制备多形态纳米银[J]. *Rare Metals Letters* (稀有金属快报), 2007, 26(11): 31–34.
- [2] Xiao Jian (肖剑), Li Ming (黎明), Zhuang Fujia (张福甲). 纳米 Al 粉体性能及热稳定性研究[J]. *Jouranal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2007, 36(2): 424–427.
- [3] Tanaka K, Ishizaki K, Uda M, *et al.* Production of Ultra-Fine Silicon Powder by the Arc Plasma Method[J]. *J of Mater Sci*, 1987, 22: 2 192–2 198.
- [4] Wang Shulin, Li Shengjuan, Du Yanchen. Nanostructural Evolution of Zn by Dry Roller Vibration Milling at Room Temperature [J]. *Progress in Natural Science*, 2006, 16(4): 441–444.
- [5] Sun Ping (孙萍), Xiong Bo (熊波), Zhang Guoqing (张国青), *et al.* 氧化锌纳米晶体的光谱分析[J]. *Spectroscopy and Spectralanalysis* (光谱学与光谱分析), 2007, 27(1), 143–146.
- [6] Pan Zhengwei, Dai Zurong, Wang Zhonglin. Nanobelts of Semiconducting Oxides[J]. *Science*, 2001, 291: 1 947–1 949.
- [7] Tang Qingxin (汤庆鑫), Lu Lixia (路丽霞). 氧和氟等离子辅助电子束蒸发制备高质量 ZnO 薄膜[J]. *Chinese Journal of Luminescence* (发光学报), 2003, 24(3): 284–288.
- [8] Yang Qian (杨骞), Liu Qi (刘琦), Chen Qun (陈群). 瓶状和棒形的纳米 ZnO 光催化降解甲基橙的研究[J]. *New Chemical Materials* (化工新型材料), 2009, 37(5): 78–81.

我国已形成自主知识产权系列核电品牌

20 年前, 我国大陆首座核电站秦山核电站投入商运, 结束了中国大陆无核电的历史。中核集团总经理孙勤近日表示, 中核集团始终坚持走自主创新之路, 如今已形成门类齐全、专业配套的核科技创新体系, 打造出具有自主知识产权的系列核电品牌。

孙勤介绍说, 20 年来, 秦山核电站不断进行技术改造, 提高系统综合性能, 平均每年完成技改项目 130 项, 提升额定功率, 每年可多发电 1.2 亿多度, 先后有 13 项技改项目获得国家级科技进步奖。

中核集团坚持自主创新, 自主研发大型商用堆, 设计、建造了秦山核电二期, 安全运营至今。今年 11 月 25 日, 秦山核电二期扩建工程 4 号机组一次成功并网, 标志着我国自主设计、建造、运营、管理的二代改进型大型商用堆走出了标准化建设新路, 创立了中国首个具有自主知识产权的商用核电品牌, 为发展下一代核电积累了经验, 也为我国核电“走出去”创造了基本条件。

通过消化吸收和自主创新, 中核集团已掌握了具有自主知识产权的 ACP300、ACP600、ACP1000 系列三代核电技术, 目前, ACP1000 技术已由科研设计转入工程总体设计阶段。

今年 7 月 21 日, 中核集团自主研发的我国第一座快中子反应堆中国试验快堆成功并网发电, 标志着我国第四代先进核能系统技术实现重大突破, 在占领核能技术制高点、建立可持续发展的先进核能系统上迈出了重要的一步。

中核集团正在自主研发模块式小型堆(ACP100), 为核能满足供热、海水淡化、发电等多用途需求创造了条件, 预期可使我国走在世界核能非电应用前列, 并可实现一系列新技术突破。

(来源: 科技网)