

文章编号: 1674-2869(2016)02-0145-07

以双子表面活性剂为模板剂的纳米氧化锌的制备

郑乐驰¹, 夏晶², 王成¹, 王璇¹, 张旗^{1*}, 刘治田^{1*}

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 中冶武汉冶金建筑研究院有限公司, 湖北 武汉 430081

摘要:以六水合硝酸锌和氢氧化钠为原料, 双子表面活性剂 1,4-正丁烷双(二甲基十六烷基溴化铵)为模板剂, 采用直接沉淀法和水热合成法制备了纳米氧化锌。通过X射线衍射法和扫描电子显微镜分别对氧化锌的晶体结构和形貌进行了研究。结果表明, 直接沉淀法和水热法所得纳米氧化锌的结构均为纤锌矿结构, 但双子表面活性剂的加入、溶剂组成以及体系碱性变化都会对纳米氧化锌的形貌产生影响。以双子表面活性剂为模板时, 直接沉淀法得到的纳米氧化锌为片状花瓣, 而水热合成法得到的纳米氧化锌为针状花瓣。在水热合成法中, 以双子表面活性剂为模板剂, 随着体系中乙醇浓度的增加, 花状氧化锌变为球状, 而随着体系碱性的增强, 针状纳米氧化锌被腐蚀, 针状花瓣数目减少。

关键词: 纳米氧化锌; 双子表面活性剂; 形貌; 直接沉淀法; 水热合成法

中图分类号: O614.24 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.02.008

Preparation of Nano Zinc Oxides by Using Gemini Surfactant as Template

ZHENG Lechi¹, XIA Jing², WANG Cheng¹, WANG Xuan¹, ZHANG Qi^{1*}, LIU Zhitian^{1*}

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Wuhan Research Institute of Metallurgical Construction, Wuhan 430081, China

Abstract: Nano zinc oxides were prepared by direct precipitation method and hydrothermal synthesis method with zinc nitrate hexahydrate and sodium hydroxide as the principal raw materials, gemini surfactant 1,4-*n*-butane bis(dimethyl hexadecyl ammonium bromide) as the template. The crystal structure and morphology of zinc oxides were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The results show that the wurtzite structural nano zinc oxides are obtained by both the two methods. The addition of gemini surfactant, the composition of the solvent and the alkalinity of the system have effects on the morphology of nano zinc oxides. Using gemini surfactant as the template, flaky and needly petals oxides were obtained by using direct precipitation and hydrothermal method, respectively. However, the morphology of zinc oxides change from flower-like to globular as the concentration of alcohol solution increasing by using gemini surfactant in the hydrothermal method, and the needle-shape zinc oxides are corroded and the number of the needly petals decreases with the enhancement of the system alkalinity.

Keywords: nano ZnO; gemini surfactants; morphology; direct precipitation method; hydrothermal synthesis method

收稿时间: 2016-01-14

基金项目: 湖北省青年科技晨光计划(2014.5); 武汉市应用基础研究(2015010101010018); 武汉市软科学研究计划(2015040606010250)

作者简介: 郑乐驰, 硕士研究生. E-mail: 673087947@qq.com

*通讯作者: 张旗, 博士, 讲师. E-mail: 48780905@qq.com; 刘治田, 博士, 教授. E-mail: able.ztliu@wit.edu.cn

1 引言

纳米氧化锌是由极细晶粒组成,特征维度尺寸在纳米数量级的新型无机粉体材料^[1]. 纳米氧化锌具有粒子尺寸小,比表面积大,明显的表面与界面效应、量子尺寸效应以及体积效应等特点,拥有普通氧化锌无法比拟的特性和用途,在陶瓷、橡胶、日化、涂料、电子、纺织等行业具有广泛的应用^[1-5]. 纳米氧化锌的制备方法很多,其中直接沉淀法具有操作简单,对设备技术要求低,产物纯度高,不易引入其他杂质,成本较低的特点^[3]. 水热合成法也是常用的制备方法之一,水热合成法所得纳米氧化锌具有粉体晶粒发育完全,粒径小且分布均匀等优势^[3]. 氧化锌的形貌在一定程度上影响其物理和化学的性能,因此在制备过程中控制氧化锌的形貌具有重要意义. 目前已有文献[6-8]研究了传统表面活性剂对纳米氧化锌粉体形貌的控制,但以双子表面活性剂为模板剂控制氧化锌形貌的报道则比较少.

本文通过N,N-二甲基十六胺和1,4-二溴丁烷进行季铵化反应合成了阳离子双子表面活性剂16-4-16. 通过直接沉淀法,以柠檬酸钠和16-4-16为模板剂制备氧化锌粉体,初步探究了不同模板剂在促进氧化锌生长过程中的机理. 同时通过水热合成法,以16-4-16为模板剂合成氧化锌粉体,研究了不同浓度乙醇溶剂和碱性强弱对所得氧化锌形貌的影响.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:N,N-二(甲基)十六胺,化学纯,上海金山经纬化工有限公司;1,4-二溴丁烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙酸乙酯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;六水合硝酸锌,分析纯,西陇化工股份有限公司;氢氧化钠,分析纯,天津博迪化工股份有限公司;柠檬酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙二胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

仪器:RE-52C旋转蒸发仪,YL713-4真空油泵,BSA 124S电子天平,KQ2200B型超声波清洗器,85-2数显控温磁力搅拌器,TG16-WS型高速离心机,101型电热鼓风干燥箱.

2.2 双子表面活性剂的合成

称取29.65 g (0.11 mol) N,N-二甲基十六胺和10.80 g (0.05 mol) 1,4-二溴丁烷置于250 mL圆底烧瓶,然后加入100 mL无水乙醇作为溶剂,在90℃下回流48 h. 反应结束后用旋转蒸发仪除去溶剂乙醇得到粗产物. 所得粗产物在乙酸乙酯/乙醇混合溶液中重结晶5次,最后用油泵抽去重结晶过程中残留的微量溶剂得最终高纯度产物1,4-正丁烷双(二甲基十六烷基溴化铵)(16-4-16),合成路线如图1所示.

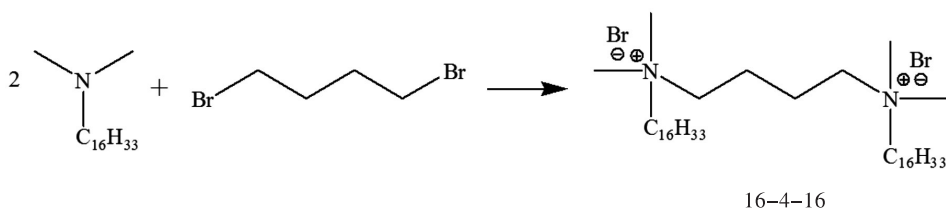


图1 16-4-16合成路线

Fig. 1 Synthetic route of 16-4-16

2.3 直接沉淀法制备纳米氧化锌

室温下,将1.49 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于50 mL去离子水中配制成0.1 mol/L的溶液;同时配制一定浓度的NaOH水溶液50 mL. 将所配制好的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液缓慢滴加到上一步所得的NaOH水溶液中,并在60℃下剧烈搅拌. 锌盐水溶液滴加完毕后,混合溶液在60℃下反应4 h. 反应完成后将粉体离心分离,依次用乙醇和去离子水洗涤3次后于60℃干燥箱里烘干,即得ZnO粉体.

为控制所得氧化锌的形貌,在氧化锌的制备

过程中加入了16-4-16和柠檬酸钠作为模板剂. 具体制备过程如下:将1.49 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于50 mL去离子水中配制成0.1 mol/L的溶液;同时配制一定浓度的NaOH水溶液50 mL. 取一定量的16-4-16溶于20 mL去离子水中配置成0.05 mol/L水溶液. 然后在超声波环境下,将50 mL氢氧化钠水溶液倒入20 mL 16-4-16的水溶液中混合均匀. 再将所配制好的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液缓慢滴加到上一步所得的混合水溶液中,并在60℃下剧烈搅拌. 锌盐水溶液滴加完毕后,混合溶液在60℃下反应

4 h. 反应完成后将粉体离心分离,依次用乙醇和去离子水洗涤3次后于60℃干燥箱里烘干,即得氧化锌粉体. 用柠檬酸钠取代16-4-16,重复上述操作. 通过SEM比较不同模板剂所得氧化锌粉体的形貌.

2.4 水热合成法制备纳米氧化锌

在50 mL水热反应釜内胆中分别移入20 mL 66.7% (体积分数,下同)的乙醇溶液,然后加入3 mL $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ 摩尔比为1/10的混合溶液. 搅拌均匀后逐滴加入5 mL无水乙二胺,搅拌10 min后转移至不锈钢反应釜. 在密封严密的条件下将反应釜移至鼓风干燥箱,在80℃下反应2 h. 待水热反应釜冷却至室温后取出内胆,收集沉淀物,用乙醇和去离子水洗涤3次后于60℃干燥箱里烘干,即得氧化锌粉体.

为控制粉体的形貌,加入双子表面活性剂16-4-16作为模板剂合成氧化锌,同时改变乙醇溶液的浓度和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ 的摩尔比,比较不同实验条件所得氧化锌的形貌. 具体制备过程如下:在50 mL水热反应釜内胆中分别移入20 mL 纯去离子水,体积分数为66.7%的乙醇溶液和纯乙醇溶液,并加入一定量的16-4-16. 待16-4-16完全溶解后加入3 mL $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ 摩尔比为1:10的混合溶液. 搅拌均匀后逐滴加入5 mL无水乙二胺,搅拌10 min后转移至不锈钢反应釜. 在密封严密的条件下将反应釜移至鼓风干燥箱,在80℃下反应2 h. 待水热反应釜冷却至室温后取出内胆,收集沉淀物,用乙醇和去离子水洗涤3次后于60℃干燥箱里烘干,即得氧化锌粉体. 通过SEM观察不同乙醇浓度所得氧化锌的形貌,然后选定乙醇溶液的浓度,改变 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ 摩尔比,重复上述操作,比较不同碱性条件对氧化锌形貌的影响.

2.5 测试与表征

使用Agilent Technologies 400MR核磁共振仪在400 MHz下,以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅(TMS)为内标,对合成的双子表面活性剂16-4-16进行 ^1H -NMR测试;采用D/MAX-III(日本岛津公司)型X射线衍射仪和JSM-5510LV(日本JEOL公司)型扫描电子显微镜对氧化锌粉体进行结构与形貌表征.

3 结果与讨论

3.1 ^1H -NMR测试

经 ^1H -NMR谱分析测试表明所合成的双子表

面活性剂为目标产物16-4-16. ^1H -NMR(400 MHz, CDCl_3 , TMS); δ : 0.85~0.90(t, 6H, 烷基尾链上的 CH_3), 1.25~1.35(s, 52H, 烷基尾链上远离氮的 CH_2), 1.77(s, 4H, 烷基尾链上靠近氮的第二个 CH_2), 2.16(s, 4H, 中间连接链上靠近氮的第二个 CH_2), 3.29(s, 12H, 头基上的 CH_3), 3.4~3.45(s, 4H, 烷基尾链上靠近氮的第一个 CH_2), 3.98(s, 4H, 中间连接链上靠近氮的第一个 CH_2).

3.2 XRD测试

图2所示为直接沉淀法所得纳米氧化锌的XRD图,从图2中可以看出,纳米氧化锌粉体衍射峰与氧化锌晶体的标准卡片对应的峰一致(JCPDS No.36-1451),结构为纤锌矿结构,无其他杂质相出现. 水热合成法所得纳米氧化锌的XRD图与图2基本一致(加或不加模板剂结果相同),即水热合成法所得亦为纤锌矿结构的纳米氧化锌.

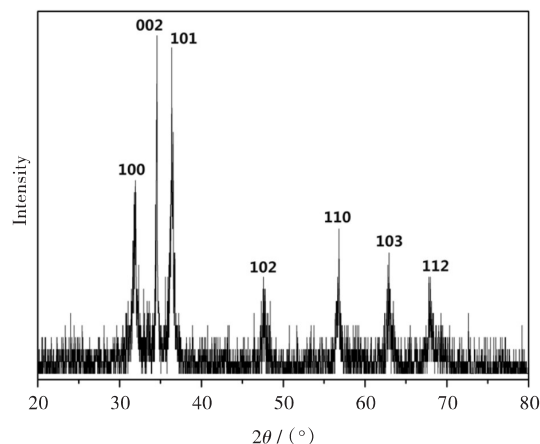


图2 直接沉淀法所得纳米氧化锌的XRD图

Fig. 2 XRD pattern of nano ZnO prepared by direct precipitation method

3.3 SEM表征

3.3.1 直接沉淀法所得纳米氧化锌的形貌 图3为直接沉淀法所得纳米氧化锌的扫描电镜图. 从图中可知,在没有模板剂的条件下得到的是近似花状的氧化锌,以柠檬酸钠为模板剂可以得到片状的氧化锌,而以双子表面活性剂16-4-16为模板剂则可以得到花状的氧化锌. 由此可见,模板剂的加入对氧化锌的形貌控制有一定作用.

根据文献[9],纤锌矿结构的氧化锌在(0001)面上的生长速度要大于其他晶面,在未添加模板剂的条件下,氧化锌的长度方向上的增长速度比直径方向上的要快,因此得到纳米棒,纳米棒聚集到一起便形成类似花状的氧化锌,粒径约为1.5 μm . 当体系中加入柠檬酸钠作为模板剂后,在

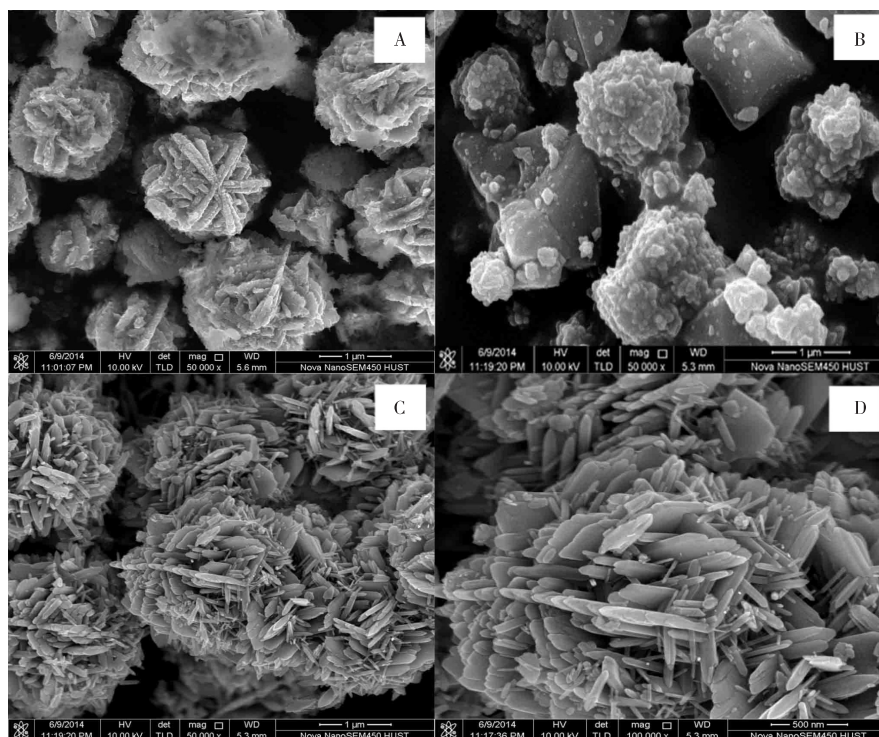


图3 直接沉淀法(A)无模板剂,(B)柠檬酸钠,(C-D)16-4-16所得纳米氧化锌扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of nano ZnO prepared by direct precipitation method (A) without any template, (B) with sodium citrate and (C-D) 16-4-16 as the template

反应过程中,锌离子在溶液中一部分以 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 存在,一部分与柠檬酸根形成了 $\text{Zn}(\text{CA})_2^{4-}$ 的螯合物,二者可以转化,由于螯合物的形成速度快,有一定的稳定性,容易在氧化锌晶面上吸附,且 $\text{Zn}(\text{CA})_2^{4-}$ 螯合物和生产单元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 电荷间相互排斥,使得最终形成的氧化锌晶体在长度方向上的生长被抑制,因此形成了片状氧化锌^[10-11]。片状氧化锌聚集到一起形成的氧化锌粒径约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。

宋旭春等^[6]以单链表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂得到了棒状的纳米氧化锌,并初步探究了CTAB促进纳米棒形成的机理。由于本实验所添加的双子表面活性剂16-4-16模板剂在结构上可视为将两个CTAB分子通过正丁烷链接链链接而成,因此可以认为16-4-16在促进纳米棒形成过程中的作用与CTAB类似。16-4-16在促进氧化锌定向生长的过程中主要起两个作用:首先,由于16-4-16是一个阳离子双子表面活性剂,因此它可以和氧化锌的生长基元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 通过静电引力形成离子对,16-4-16起到了运送生长基元的作用;另外,16-4-16在氧化锌纳米棒的生长过程中可以吸附在氧化锌纳米晶的晶面上,由疏水尾链形成一层有序疏水膜。一方面,当16-4-16运送生长基元在晶核上生长时,由于有序疏水膜的存在导致生长

过程具有各向异性,生长基元在(0001)面上的生长具有绝对优势;另一方面,当生长基元要在纳米棒的径向生长时,因为纳米晶表面有疏水膜的存在,使得生长基元很难到达晶体的表面,径向的生长便受到了限制。这两个因素导致了纳米片(或纳米棒)的产生,无数纳米片(或纳米棒)聚集便形成花状结构的氧化锌,粒径约为 $3\text{ }\mu\text{m}$,如图3(C)和3(D)所示。

3.3.2 水热合成法所得纳米氧化锌的形貌 图4为通过水热合成法,在没有添加模板剂和以16-4-16为模板剂条件下所得氧化锌粉体的SEM图。比较图3(A)和图4(A)可知,不添加模板剂时,水热合成法和直接沉淀法所得的氧化锌形貌非常类似,均为类似花状形貌,但花瓣结构并不清晰;水热法所得氧化锌粒径约为 $3\text{ }\mu\text{m}$,较直接沉淀法要大。而以16-4-16为模板剂时,两种方法均可得到形貌清晰的花状结构,且直接沉淀法花瓣为片状[图3(D)],水热合成法花瓣为针状[图4(B)];水热法所得氧化锌粒径约为 $4\text{ }\mu\text{m}$,较直接沉淀法要大。

3.3.3 不同乙醇/水比例对纳米氧化锌形貌的影响 为了研究不同条件的水热合成法对花状氧化锌形貌的影响,实验还以16-4-16为模板剂,在不同乙醇浓度和不同碱性的条件下制备氧化锌。按照1.4

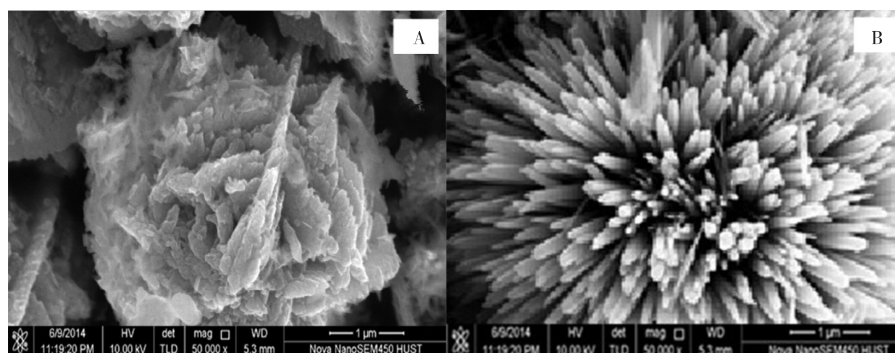


图4 水热合成法(A未添加模板剂,B模板剂16-4-16)所得纳米氧化锌扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of nano ZnO prepared by hydrothermal synthesis method without any template (A) and with 16-4-16 as template (B)

的合成方法,保持 $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]=10/1$,分别以纯水,纯乙醇和体积分数为66.7%乙醇溶液为溶剂合成纳米氧化锌.实验发现,在纯水溶液中反应2 h后溶液仍然澄清,无氧化锌生成.硝酸锌和NaOH在水中的溶解度较大,硝酸锌和NaOH主要存在于水中,而乙二胺(EDA)与金属离子具有很强的协调能力,锌主要以 $\text{Zn}(\text{EDA})_2^{2+}$ 的形式存在^[12-13].因此在纯水体系中 $\text{Zn}(\text{EDA})_2^{2+}$ 难以分解生成氧化锌,故反应后的溶液仍然澄清.当乙醇的体积分数上升为体积分数为66.7%时,乙醇中Zn的浓度增

大,受热后 $\text{Zn}(\text{EDA})_2^{2+}$ 缓慢释放出的 Zn^{2+} 与 OH^- 结合生成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.16-4-16季铵盐在溶液中形成了球形胶束,且头基部分带正电, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 吸附在头基附近,并分解为ZnO和水.后续生成的晶粒继续在0001方向生长,形成棒状的纳米氧化锌,由于16-4-16的模板作用,许多棒状的纳米氧化锌聚集在16-4-16头基部分,形成花状结构,如图5(A)和5(B)所示.当溶剂的组分完全为乙醇时,图5(C)和图5(D)表明,由于16-4-16较难形成胶束,所以生成的氧化锌难以形成较长的纳米棒,只能形成

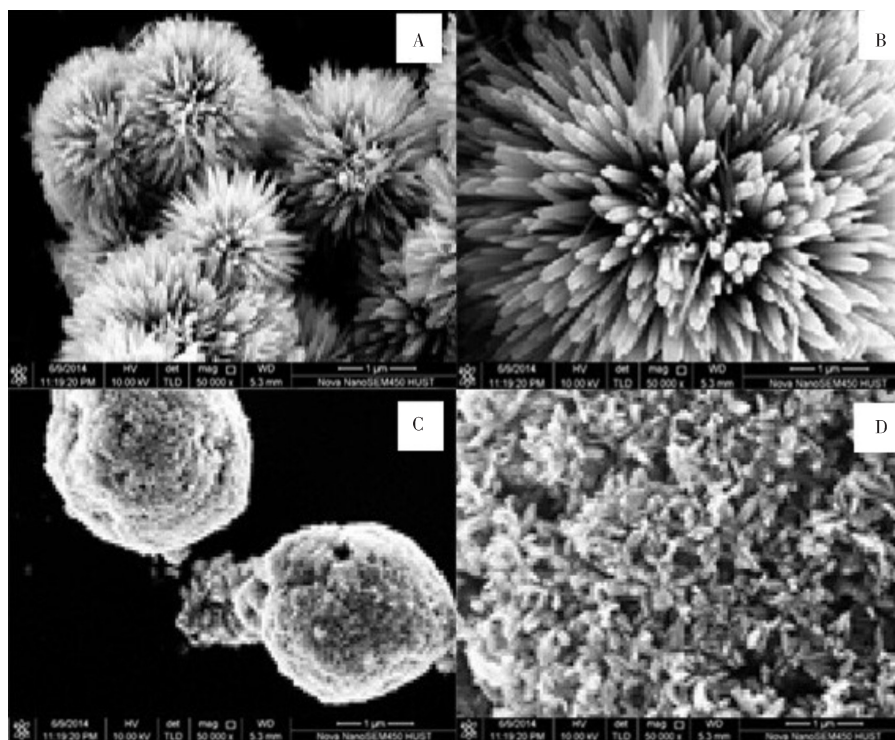


图5 水热合成法所得纳米氧化锌扫描电镜图 (A-B, $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ 摩尔比为10/1,以体积分数为66.7%乙醇溶液为溶剂; C-D, $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ 摩尔比为10/1,以纯乙醇溶液为溶剂)

Fig. 5 SEM images of nano ZnO prepared by hydrothermal synthesis method

(A and B) at the molar ratio of $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]=10/1$ with volume fraction of 66.7% ethanol as the solvent; (C and D) at the molar ratio of $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]=10/1$ with pure ethanol as the solvent

小纳米花。无数的小纳米花聚集在一起形成氧化锌球。乙醇/水的比例不仅影响成核速率、晶粒的生成速率,还会影响16-4-16在溶液中的形态,对形成的纳米氧化锌的形貌具有调控作用。以体积分数为66.7%的乙醇溶液为溶剂得到的氧化锌花状形貌明显,选择该溶剂体系进行后续研究。

3.3.4 NaOH用量对纳米氧化锌形貌的影响 按照1.4的合成路线,以体积分数为66.7%的乙醇溶液作为溶剂,分别在 $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ 摩尔比为4,8,10和12的条件下合成纳米氧化锌。图6为不同氢氧化钠浓度生成的纳米氧化锌扫描电镜图。如图6(A)和图6(B)所示,当 $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ 摩尔比较低

时,晶粒生长速率较快,容易形成很多尺寸较小的纳米氧化锌。这些小尺寸的氧化锌聚集在一起形成不规则的块状氧化锌。当 $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ 摩尔比达到10时可以得到花状氧化锌,如图6(C)所示。比较图6(C),6(D)可以发现,当 $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ 的摩尔比上升至12时能形成的花状纳米氧化锌花瓣数少于摩尔比为10时所得的氧化锌,规整程度也有所下降。这可能是因为随着反应体系碱性的增加,溶液中生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与过量的NaOH反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$,强碱性对针状纳米氧化锌产生了腐蚀作用,导致花瓣的数目减少^[14]。

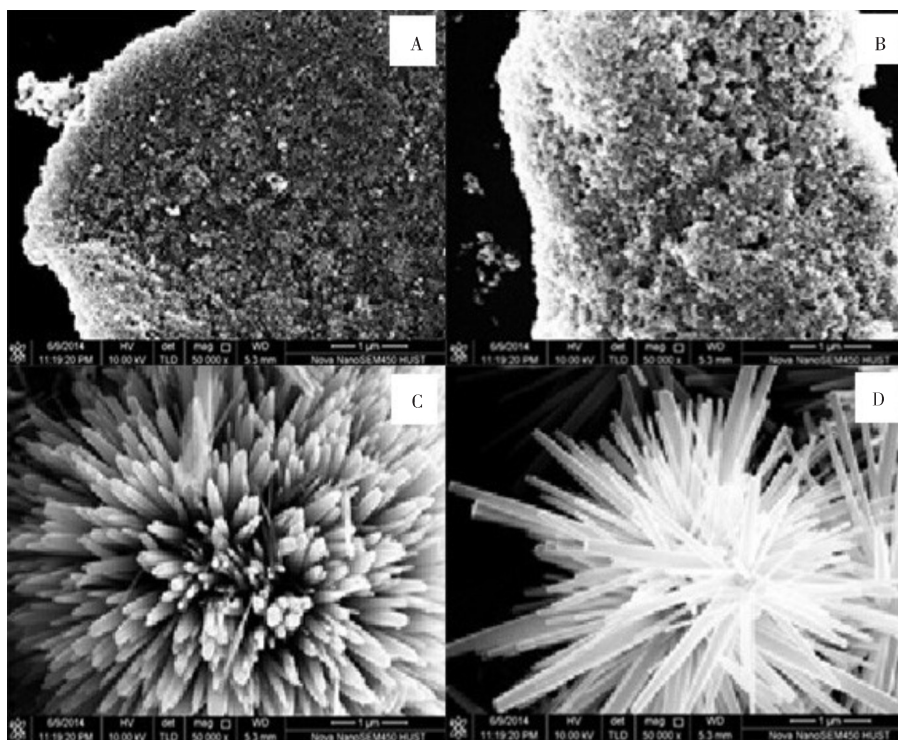


图6 水热合成法所得纳米氧化锌扫描电镜图

(以体积分数为66.7%乙醇溶液为溶剂, $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ 的摩尔比为(A)4/1,(B)8/1,(C)10/1和(D)12/1)

Fig. 6 SEM images of nano ZnO prepared by hydrothermal synthesis method with volume fraction of 66.7 % ethanol as the solvent at the different molar ratios of $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ (A) 4/1; (B) 8/1; (C) 10/1; (D) 12/1

4 结 语

以合成的双子表面活性剂16-4-16为模板,分别通过直接沉淀法和水热合成法制备了纳米氧化锌。结果表明,在不添加模板剂条件下两种合成方法都得到类似花状的纳米氧化锌,但花瓣结构不清晰,而加入了模板剂16-4-16后均可以得到结构清晰的花状纳米氧化锌,且直接沉淀法为片状花瓣,水热合成法为针状花瓣。在水热合成法中,以16-4-16为模板剂,改变溶剂乙醇的浓度和

反应体系碱性强弱都会对氧化锌的形貌产生影响,随着乙醇浓度的增加,花状氧化锌变为球状,而随着体系碱性的增强,针状纳米氧化锌被腐蚀,针状花瓣数目减少。

参考文献:

- [1] 杨凤霞,刘其丽,毕磊. 纳米氧化锌的应用综述[J]. 安徽化工, 2006, 32(1):13-17.
YANG F X, LIU Q L, BI L. Research on the application of nano-zinc oxide[J]. Anhui chemical industry, 2006,

- 32(1):13-17.
- [2] 魏绍东. 纳米氧化锌的现状与发展[J]. 化工设计通讯, 2006(4):45-52.
- WEI S D. Current situation and development of nano-ZnO [J]. Chemical engineering design communication, 2006(4):45-52.
- [3] 田静博, 刘琳, 钱建华, 等. 纳米氧化锌的制备技术与应用研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2007, 29(6):9-12.
- TIAN J B, LIU L, QIAN J H, et al. Research progress on preparing techniques and application of nanometer ZnO [J]. Journal of chemical industry & engineering, 2007, 29(6):9-12.
- [4] 汤皎宁, 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 J N, GONG X Z, LI J Q. Synthesis of nanometer ZnO particles by directly precipitation method. [J]. Journal of inorganic materials, 2006, 21(1):65-69.
- [5] 李晓娥, 樊安, 祖庸. 纳米级氧化锌的研究进展[J]. 现代化工, 2000, 20(7):23-26.
- LI X E, FAN A, ZU Y. Progress in study on nanometer zinc oxide [J]. Modern chemical indust, 2000, 20(7): 23-26.
- [6] 宋旭春, 徐铸德, 陈卫祥, 等. 氧化锌纳米棒的制备和生长机理研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(2): 186-190.
- SONG X C, XU Z D, CHEN W X, et al. Synthesis and characterization of ZnO nanorods [J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2004, 20(2):186-190.
- [7] 王艳香, 范学运, 余熙. 表面活性剂对水热合成纳米氧化锌粉性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2008(12): 26-28.
- WANG Y X, FAN X Y, YU X. Effect of surfactants on properties of nanometer zinc oxide powders prepared by using hydrothermal synthesis method [J]. China ceramics, 2008(12):26-28.
- [8] 储德韦, 曾宇平, 江东亮. 表面活性剂辅助水热合成氧化锌纳米棒[J]. 无机材料学报, 2006, 21(3): 571-575.
- CHU D W, ZENG Y P, JIANG D L. Preparation of ZnO nanorods via surfactant assisted hydrothermal synthesis [J]. Journal of inorganic materials, 2006, 21(3): 571-575.
- [9] LI W J, SHI E W, ZHONG W Z, et al. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals [J]. Journal of crystal growth, 1999, 203(Suppl. 1-2):186-196.
- [10] TIAN Z R, VOIGT J A, JUN L, et al. Complex and oriented ZnO nanostructures [J]. Nature materials, 2003, 2(12):821-826.
- [11] TIAN Z R, VOIGT J A, JUN L, et al. Biomimetic arrays of oriented helical ZnO nanorods and columns [J]. Journal of the american chemical society, 2002, 124(44):12954-12955.
- [12] DUAN J, HUANG X, WANG E. PEG-assisted synthesis of ZnO nanotubes [J]. Materials letters, 2006, 60(15):1918-1921.
- [13] SEUNGHO C, JI-WOOK J, SEUNG-HO J, et al. Precursor effects of citric acid and citrates on ZnO crystal formation [J]. Langmuir, 2009, 25(6):3825-3831.
- [14] YAMABI S, IMAI H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions [J]. Journal of materials chemistry, 2002, 12(12):3773-3778.

本文编辑:龚晓宁