

ZnO 纳米棒的形貌控制规律及脱硫性能

康 蕾¹, 卞延琨¹, 邵伟卫², 孙 娜¹, 白英芝¹

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 中煤科工集团沈阳研究院有限公司 沈阳 113122)

摘 要: 在催化领域, 氧化锌纳米棒因其在径向上具有纳米粒子的小尺寸效应、纵向上具有体相材料的宏观特性, 而受到越来越多的关注。采用改进的溶剂热法合成 ZnO 纳米棒, 采用分步法加入 Zn^{2+} 与 NaOH。通过 X 射线衍射, 扫描电子显微镜等方法对样品进行表征, 探究了聚乙二醇(PEG)辅助 ZnO 纳米棒合成的作用机理以及 NaOH 的加入方式对 ZnO 纳米棒形貌控制规律的影响, 研究了不同长/径的 ZnO 纳米棒的脱硫性能。结果表明: PEG 的分子量对 ZnO 纳米棒的形貌有着显著影响, PEG 分子量为 20 000 时, 能够在温和的溶剂热条件下, 控制合成出长度为 3~4 μm , 直径为 250 nm 左右的 ZnO 纳米棒, 分步法加入 NaOH 优于一步法加入 NaOH。将合成的 ZnO 纳米棒负载金属氧化镍制成脱硫剂, 大长/径的棒状 ZnO 脱硫剂的脱硫率高达 98.2%, 同时具有良好的再生性能。

关键词: 氧化锌; 纳米棒; 聚乙二醇; 溶剂热; 脱硫

中图分类号: TE643 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2630-08

网络出版时间: 2022-08-26



Morphology and Desulfurization Performance of ZnO Nanorods

KANG Lei¹, BIAN Yankun¹, TAI Weiwei², SUN Na¹, BAI Yingzhi¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. China Coal Technology & Engineering Group Shenyang Research Institute, Shenyang, 113122, China)

Abstract: In the field of catalysis, ZnO nanorods have attracted much attention because of their small size effect in the radial direction and the macroscopic characteristics of bulk materials in the longitudinal direction. In this paper, ZnO nanorods were synthesized by an improved solvothermal method, and Zn^{2+} ions and NaOH were added by a step-by-step method. The samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The mechanism of PEG-assisted synthesis of ZnO nanorods and the effect of NaOH addition on the morphology of ZnO nanorods were investigated. The desulfurization performance of ZnO nanorods with different length to diameter ratios was analyzed. The results show that the molecular weight of PEG has a significant effect on the morphology of ZnO nanorods. ZnO nanorods with a length of 3~4 μm and a diameter of approximately 250 nm can be synthesized under mild solvothermal conditions when the molecular weight of PEG is 20000. Also, the step-by-step method of adding NaOH is better than the one-step method of adding NaOH. NiO is loaded on the synthesized ZnO nanorods as a desulfurizer. The desulfurization rate of ZnO nanorods desulfurizer with a large length to diameter ratio can achieve 98.2%, and the desulfurizer has a better regeneration performance.

Keywords: zinc oxide; nanorods; polyethylene glycol; solvothermal; desulfurization

氧化锌(ZnO)纳米材料因其具有较大的比表面积、较多的表面原子数而备受关注。纳米ZnO因其在化学、电子、光学、等领域巨大的功能潜力, 已经成为纳米技术领域较为关注的材料之一^[1]。对于

ZnO纳米粒子来说, 各种形状已经被合成出来, 包括纳米片状^[2-4]、纳米球状^[5-6]和一维纳米结构^[7]等。

一维纳米结构, 如纳米棒、纳米棒和纳米管等因其在多相催化方面的优良性能而被广泛报道^[8-10], 因

收稿日期: 2022-03-04。 修订日期: 2022-03-27。

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究项目(L2020013/L2020014); 辽宁石油化工大学引进人才科研启动基金资助(2021XJL-020)。

第一作者: 康 蕾(1981—), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 白英芝(1976—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2022-03-04. Revised date: 2022-03-27.

First author: KANG Lei (1981—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: kllk811003@163.com

Correspondent author: BAI Yingzhi (1976—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: byz0510@163.com

此将脱硫剂中的ZnO制备成纳米棒来改善脱硫剂的脱硫性能也受到越来越多的关注。目前,已经有许多合成ZnO纳米棒的方法。一些物理方法:如热蒸发法^[11]和分子束外延法(MBE)^[12]等,这些方法虽然可以得到ZnO纳米棒,但是在实际应用中,常因其方法的复杂性、固有的局限性、对设备的高精要求或严格的操作条件等,使这些方法受到限制。一些化学方法:如种子或模板控制合成法、微乳液法、醇溶液回流法和水热合成法等,被广泛应用。

提高ZnO一维纳米材料的长度和直径的比一直以来都是当代材料科学所关注的课题^[13]。高长/径的ZnO纳米材料,在催化剂领域使用时,会因其在径向上保留的纳米粒子的小尺寸效应(直径纳米级),以及纵向上引入的体相材料的宏观特性(长度微米级),使其具有卓越的催化性能^[14]。本工作采用溶剂热法合成ZnO纳米棒,使用聚乙二醇(PEG)来辅助ZnO纳米棒的合成,同时创新性的采用分步法加入 Zn^{2+} 与NaOH,这种方法合成的ZnO纳米棒长/径较大,不需要复杂的程序,不需要模板支撑,同时反应的温度相对较低。探究了聚乙二醇(PEG)辅助ZnO纳米棒合成的作用机理、NaOH的加入方式对ZnO纳米棒形貌控制规律的影响,研究了不同长/径的ZnO纳米棒的脱硫性能和再生性能。

1 实验

1.1 ZnO 纳米棒的制备方法

A 方法:称取 0.10 g PEG,分别加入到水或乙醇中,剧烈搅拌至有白色泡沫产生,加入 0.80 g 二水合醋酸锌,搅拌 2 h,再缓慢加入 0.15 g 固体氢氧化钠,继续搅拌 2 h。将溶液移至带有聚乙烯四氟内衬的不锈钢水热反应釜中,并在一定温度条件下晶化、生长,之后将反应所得物进行洗涤、抽滤,最后在 60 °C 条件下干燥 4 h,得到白色 ZnO 粉末。

B 方法:称取 0.10 g PEG,分别加入到水或乙醇中,剧烈搅拌至有白色泡沫产生,同时加入 0.80 g 二水合醋酸锌和 0.15 g 固体氢氧化钠,搅拌至完全溶解,将溶液移至带有聚乙烯四氟内衬的不锈钢水热反应釜中,并在一定温度条件下晶化、生长,之后将反应所得物进行洗涤、抽滤,最后在 60 °C 条件下干燥 4 h,得到白色 ZnO 粉末。

1.2 脱硫和再生实验

将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 通过等体积浸渍法分别负载到不同的 ZnO 载体上,120 °C 烘干 12 h,500 °C 程序升温焙烧 3 h,制得脱硫剂。

脱硫实验在固定床反应器上进行,催化剂经压片后,筛取 20~40 目的颗粒,装填量为 10 mL。在 H_2 气氛下还原 4 h,还原后进行脱硫实验。所用原料是由分析纯正庚烷和噻吩配制而成的模型汽油(硫的质量浓度为 100 mg/L)。失活后的脱硫剂在再生温度为 600 °C, O_2 气氛下,采用程序升温再生。

1.3 样品表征

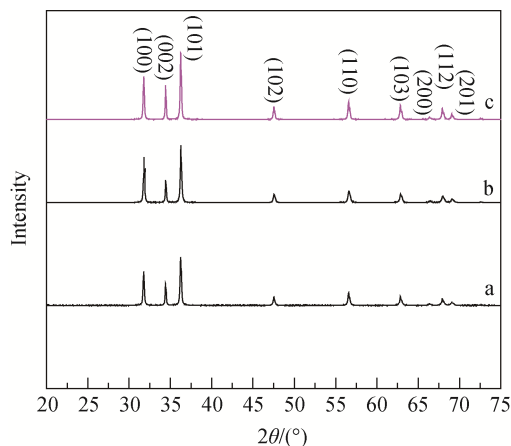
X 射线衍射(XRD)使用的是日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪进行吸附剂分析测定,实验条件:Cu- K_α 辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压:40 kV,管电流:100 mA,步长 0.02°,测角仪半径 185 mm,光阑系统为 DS=SS=1,RS=0.15 mm,扫描速率为 5(°)/min。样品形貌和元素分析采用扫描电子显微镜表征,实验使用 JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜,由日本电子株式会社制造。将样品送到样品室,待真空度达到 $5\times 10^{-4}\ \text{Pa}$ 后,打开加速电压开始实验,加速电压 5 000 V,发射电流 20 μA ,探测电流 8 μA 。采用大连物理化学研究所的 Fourier 变换红外光谱仪:可在中红外区 4 000~400 cm^{-1} 范围内扫描;石英样品池可以加热至 450 °C;吸附装置可以实现高低真空转换。

2 结果与讨论

2.1 PEG 分子量对 ZnO 纳米棒控制合成规律的影响

PEG具有均匀有序的链结构,且易于吸附在金属氧化物的表面,基于此性能,在反应过程中添加了PEG来促进ZnO纳米棒的合成,PEG分子量对样品晶体结构的影响,见图1。将其与JCPDS标准卡(NO.36-1451)对照,3个样品均在 $2\theta=31.7^\circ$ 、 34.3° 、 36.2° 、 47.5° 、 57.0° 、 62.7° 、 66.4° 、 67.8° 、 69.0° 处出现了对应六方铅锌矿ZnO(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)晶面的特征衍射峰^[15]。图1中没有出现 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等其它物质的特征峰,反应所得的产物为单一的六方晶相的ZnO。同时随着PEG分子量的增加,ZnO的结晶度增加,当PEG分子量为20 000时,ZnO的结晶度达到90.4%。对不同长/径的ZnO样品进行晶胞参数计算,计算结果见表1。由表1可知,当PEG的分子量为20 000时,ZnO样品的晶胞参数最大,结晶度最高,晶粒尺寸最小。根据纳米ZnO晶粒生长的动力学方程^[16-17],ZnO晶体的晶粒大小和结晶度受Zn、O原子在一定温度和时间下动态扩散能力的制约^[18]。当PEG的分子量较大时,其发达的空间分子结构阻碍了Zn和O原子的扩散,降低了ZnO晶

粒聚集生长的趋势, 所以其晶粒尺寸较小; 同时 ZnO 晶体在晶核形成后, 周围较低的 Zn 和 O 原子浓度, 使其具有充分的生长时间, 为其生长为完整晶型的晶体粒子提供了有利条件, 所以当 PEG 的分子量为 20 000 时, 合成的 ZnO 样品具有较高的结晶度。



a: Template agent is PEG2000; b: Template agent is PEG10000; c: Template agent is PEG20000.

图 1 不同分子量的 PEG 制备的 ZnO 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of ZnO samples prepared by different PEG molecular weights

不同分子量的 PEG 制备的 ZnO 样品的晶粒尺寸、结晶度和晶胞参数见表 1, 当 PEG 的分子量为 20 000 时, ZnO 样品的晶粒尺寸较小。晶粒尺寸越小的纳米材料一般具有越多的表面原子数, 能够提高表面反应的几率; 以小晶粒尺寸的 ZnO 作为 NiO/ ZnO 脱硫剂的载体, 有利于脱硫剂表面活性组分 Ni 原子的分散, 起到提高脱硫剂脱硫效率的作用。

PEG 分子量对 ZnO 形貌的影响, 见图 2。由图 2a 可见, 当 PEG 分子量为 2 000 时, ZnO 的形貌为长度不一的短棒状, 棒长度在 100~700 nm 之间,

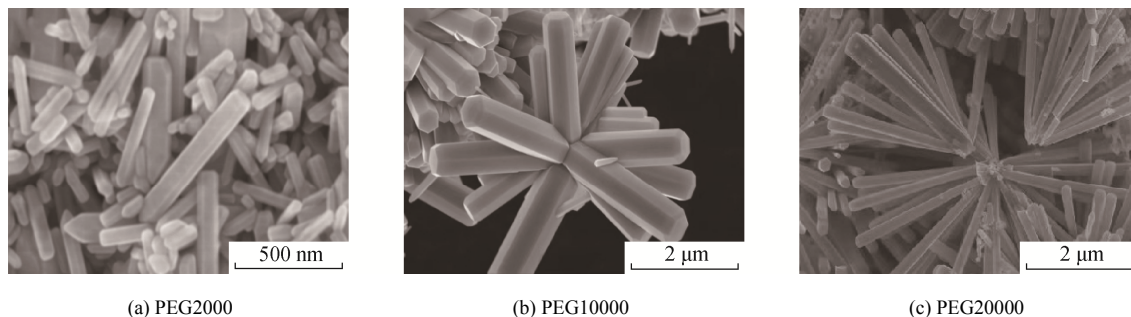
棒直径在 50~100 nm 之间; 当 PEG 分子量增加为 10 000 时, 见图 2b, ZnO 的形貌变为均匀的短棒状, 棒长度在 2~3 μm 之间, 棒直径约为 400 nm, 长/径小于 10; 当 PEG 分子量增加为 20 000 时, 如图 2c 所示, ZnO 的长度增加为 3~4 μm, 直径减小为 250 nm 左右, 长/径约为 12~16 之间; 由此可见, 随着 PEG 分子量的增加, ZnO 的形貌逐渐向一维线性转变, 长/径逐渐增大, 同时样品的均匀性得到改善。值得注意的是, 当使用 PEG10000 和 PEG20000 时, ZnO 纳米棒呈中心向外辐射的花状, 这是因为在反应过程中, PEG 诱导了 ZnO 纳米棒的形成。首先 PEG 溶于乙醇, PEG 的长链在乙醇溶液中扭曲缠绕形成“线团”状, “线团”表面分布着许多裸露的氧原子, “线团”状的 PEG 分子与乙醇通过分子间氢键结合在一起, 使得 PEG 溶于乙醇, 并在其中均匀分散, 之后 PEG“线团”表面的大量的活性氧与 Zn^{2+} 相互作用, 形成 Zn—O 键, 通过 Fourier 红外检测 (图 3), 在 430 m^{-1} 处出现了对应 Zn—O 键的伸缩振动峰^[19]。因此推测, 当 PEG 存在时, 大量的 Zn^{2+} 沉积在 PEG“线团”表面, 遇碱后形成晶核, 以 PEG“线团”为中心, 向外辐射生长, 其生长方式如图 4 所示。

表 1 不同分子量的 PEG 制备的 ZnO 样品的晶粒尺寸、结晶度和晶胞参数

Table 1 Crystal size, crystallinity and cell parameters of ZnO samples prepared by different PEG molecular mass

Sample	Particle size <i>D</i> /nm	Crystallinity	Crystal cell parameters/Å		
			<i>a</i> '	<i>b</i> '	<i>c</i> '
PEG2000	41.6	85.6%	3.287 7	3.287 7	5.232 3
PEG10000	40.2	88.8%	3.269 2	3.269 2	5.217 1
PEG20000	33.4	90.4%	3.227 7	3.227 7	5.201 3

a'、*b*'、*c*' is cell parameter index.



(a) PEG2000

(b) PEG10000

(c) PEG20000

图 2 不同分子量的 PEG 制备的 ZnO 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of ZnO samples prepared by different PEG molecular weights

当溶液中加入碱后, Zn^{2+} 与 OH^- 结合生成 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, 根据对 OH^- 配位络合物稳定能的理论

计算^[20], 以络合物形式存在的 Zn^{2+} 比单独存在的 Zn^{2+} 更稳定, 因此 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 是 ZnO 的极性生长单

元, 生长单元在晶核表面堆垛脱水键合在一起, 最终生成 ZnO; PEG 在反应过程中充当了固定 ZnO 晶核的基底, 避免了 ZnO 晶核互相碰撞而发生团聚, 为一维纳米 ZnO 的形成提供了反应控制场所, 正因为如此, 当使用 PEG10000 和 PEG20000 时, 一维纳米 ZnO 呈中心向外辐射的花状。当使用 PEG2000 时, 由于其分子量较小, 链长较短, 无法形成缠绕在一起的“线团”状结构中心, 所以 ZnO 并没有形成均匀的由中心向外辐射的一维花状。

溶剂中的乙醇在 ZnO 纳米棒的形成过程中也起着至关重要的作用。实验以水代替乙醇作为溶剂, 在 PEG 分子量为 20 000 时合成的一维纳米 ZnO, 见图 5a。结果表明, 在水系统中形成 ZnO 的纵向长度远远小于乙醇作溶剂时, 不足 $2\ \mu\text{m}$, 线性结构不均匀。这是因为 ZnO 晶体是一种极性

晶体, 在生长过程中极性生长单元 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 的负电性导致了 ZnO 各个晶面的生长速率不同, 不同

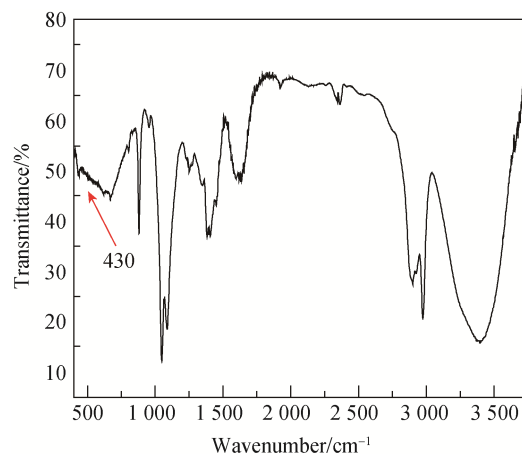


图 3 KBr 基体中 Zn^{2+} -PEG20000 配合物的红外光谱
Fig. 3 FTIR spectrum of Zn^{2+} -PEG20000 complex in KBr matrix

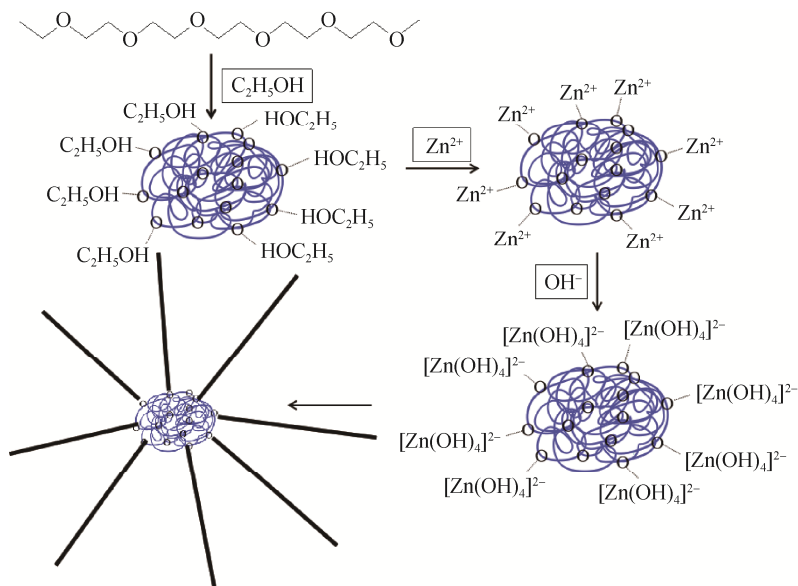
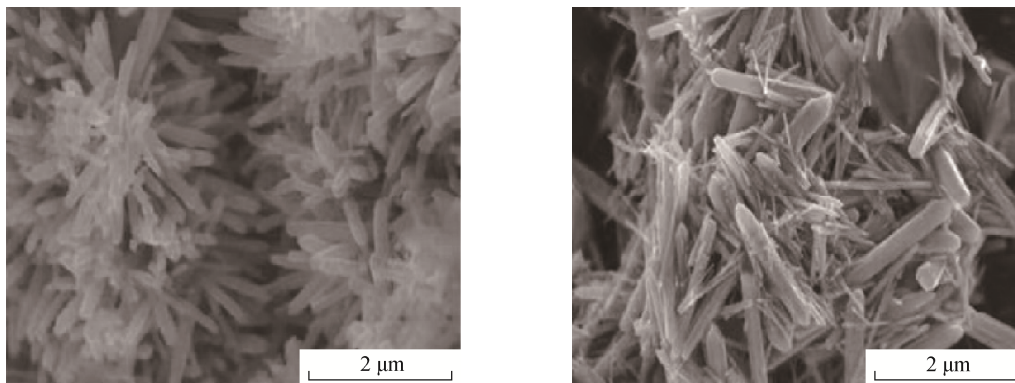


图 4 ZnO 一维纳米形貌形成的示意图
Fig. 4 Diagram of one-dimensional ZnO nanostructure formation



(a) Solvent is water

(b) $\text{Zn}(\text{AC})_2$ and NaOH were added at the same time

图 5 不同条件制备的 ZnO 样品的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of ZnO samples prepared by different methods

晶面的生长速率由大到小分别为： $v(001)$ 、 $v(101)$ 、 $v(100)$ ^[21]，这就导致了 ZnO 晶体择优沿+c 轴方向生长，在乙醇溶液中，这种生长倾向更为显著^[22]。介电常数对成核动力学以及 ZnO 的生长也有重要的影响，水的介电常数较高，而具有弱介电常数的乙醇更有利于成核^[23]，从而能够促进 ZnO 在+c 轴方向上的生长，增加了 ZnO 纳米棒的长/径，所以采用以乙醇作为溶剂的溶剂热方法来合成一维纳米棒 ZnO。

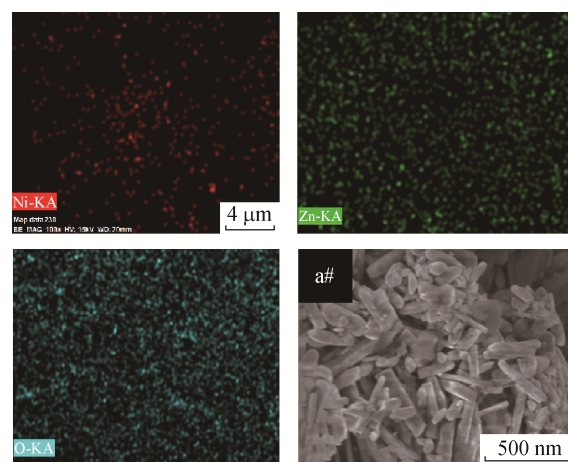
NaOH 的加入方式对 ZnO 纳米棒形貌有着重要影响，采用分步法(A)和一步法(B)分别制备 ZnO，2 种方法的不同点是 NaOH 的加入顺序不同：A 方法先加醋酸锌，后加 NaOH，样品形貌见图 2c；B 方法醋酸锌和 NaOH 同时加入到溶剂中，样品形貌见图 5b。

按 A 方法先加醋酸锌，后加 NaOH，所生成的 ZnO 纳米棒粗细均匀，纳米棒的长度为 3~4 μm ；而按 B 方法醋酸锌和 NaOH 同时加入到溶剂中时，所生成的 ZnO 纳米棒粗细不均，且纳米棒长度缩短为不足 2 μm 。这是因为按 A 方法，溶液中先产生 Zn^{2+} ， Zn^{2+} 直接与 PEG 作用成键；而按 B 方法醋酸锌和 NaOH 同时加入到溶剂中时，先生成了极性生长单元 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ，由于空间位阻， $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 在与 PEG 结合时较 Zn^{2+} 困难，这就使得 ZnO 在 PEG 表面的吸附成核受阻，此时体系中存在大量的游离 ZnO 晶核，这些晶核碰撞聚集，不利于 ZnO 的线性生长。同时在图 5b 中可见，ZnO 在生长时，不是沿花心向外辐射生长，而是杂乱生长，这也正说明了醋酸锌和 NaOH 同时加入到溶剂中时，初始阶段形成的 ZnO 晶核并未能完全吸附在 PEG 表面，进行有序生长。因此，采用分步 A 法加入 NaOH，更有利于 ZnO 的有序线性生长。与文献报导^[24–25]的溶剂热法制备的 ZnO 纳米棒相比，分步溶剂热法合成的 ZnO 纳米棒长度更长，长/径更大。

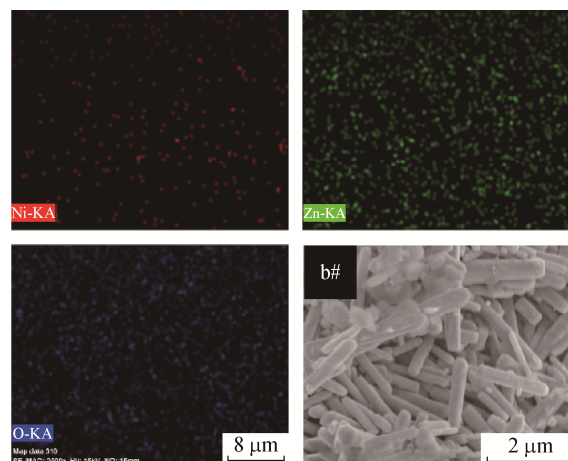
2.2 ZnO 纳米棒的长/径对 NiO/ZnO 脱硫剂脱硫性能的影响

通过等体积浸渍法，将 3 种不同长/径的氧化锌纳米棒负载 NiO 后，制成脱硫剂 a#、b#、c#，3 种脱硫剂的形貌和元素分布见图 6。由图 6 可见，负载镍后 3 种脱硫剂都保持了原来的形貌，而且活性组分 NiO 分布均匀。3 种脱硫剂的脱硫性能见图 7。a#、b# 脱硫剂的脱硫率分别为 84.1% 和 90.6%，但是大长/径的 c# 脱硫剂的脱硫率高达

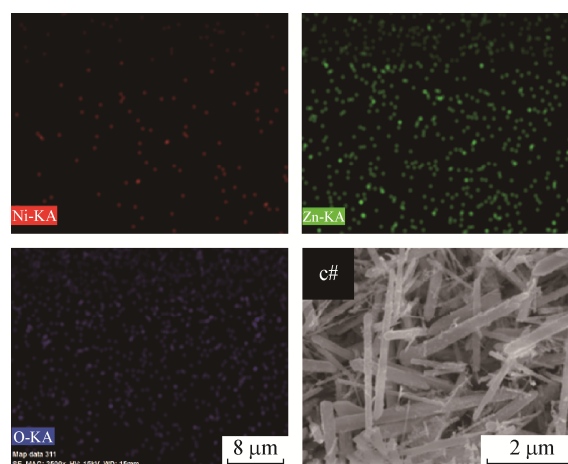
97.6%，因此 NiO/ZnO 脱硫剂的脱硫性能随着纳米棒 ZnO 长/径的增大而提高，ZnO 纳米棒的形态在脱硫过程中起到了至关重要的作用。



(a) Prepared with PEG2000 as template



(b) Prepared with PEG10000 as template



(c) Prepared with PEG20000 as template

图6 不同长/径的NiO/ZnO脱硫剂的SEM照片和元素分布
Fig. 6 SEM images and EDS mapping of NiO/ZnO desulfurizers with different length-diameter ratio

根据 Babich 等^[26]提出的 NiO/ZnO 脱硫剂的脱硫机理可知,首先 NiO 在 H_2 作用下被预还原为 Ni^0 , Ni^0 与硫化物反应生成 NiS, 然后 NiS 在 H_2 作用下释放出 H_2S , 释放出的 H_2S 与 ZnO 作用, 使 ZnO 生成 ZnS, 而 NiS 转化为 Ni^0 完成“自再生”, 在此过程中 ZnO 是容硫物质, 吸附反应产生的 H_2S , 是吸附剂的主要成分; 镍促进了硫化物的分解^[27-28]。从形态调控的角度来看, 构建高长/径的纳米棒可以提供更多的边位, 在 H_2S 的吸附过程中 ZnO 的边位、层错、缺陷或角原子通常是有利的活化位置^[29], 所

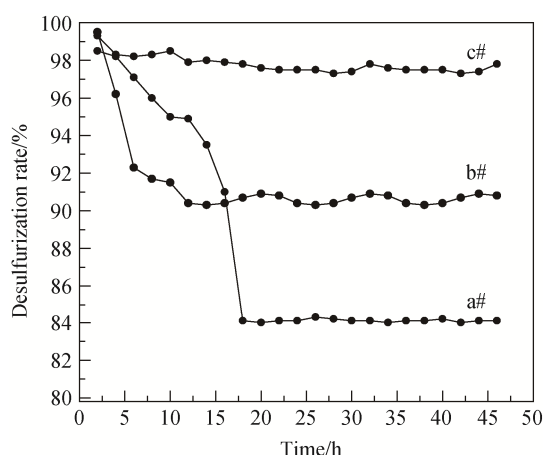


图7 不同长/径的NiO/ZnO脱硫剂的脱硫率

Fig. 7 Desulfurization curves of NiO/ZnO desulfurizers with different length-diameter ratio

以高长/径的 NiO/ZnO 脱硫剂具有更好的脱硫性能。同时结合 ZnO 的 XRD 谱(图 1)可见, 纳米棒 ZnO 具有更多的(101)极性面, (101)极性面有利于 H_2S 的吸附和扩散, 进而有利于脱硫; 而且高长/径的纳米棒 ZnO 具有较小的晶粒尺寸和较大的晶胞参数, 这些都有利于脱硫剂脱硫效率的提高。

2.3 ZnO 纳米棒的长/径对 NiO/ZnO 脱硫剂再生性能的影响

对脱硫剂进行很好的再生能够恢复其脱硫活性、延长其使用寿命, 降低其脱硫的成本。对于 NiO/ZnO 纳米棒脱硫剂来说, 其需要再生的主要原因是在反应的过程中活性组分 Ni^0 逐渐转换成 Ni_3S_2 , 而容硫组分 ZnO 逐渐饱和生成 ZnS, 无法使 Ni_3S_2 继续再自再生为 Ni^0 , 从而使得脱硫剂需要再生。失活后的 3 种脱硫剂在再生温度为 600 °C、 O_2 气氛下, 采用程序升温再生, 经过 2 次再生后, 3 种脱硫剂 a2#、b2#、c2#的形貌见图 8, 与反应前的脱硫剂(图 6)相比, 经过 2 次再生后长/径较小的脱硫剂出现了大量聚集(图 8a), 而长/径较大的脱硫剂经过 2 次再生后, 仍然保持原有的形貌(图 8c)。这说明高长/径的 ZnO 纳米棒, 在纵向上充分体现了体相材料的宏观特性(长度微米级), 有效地避免了在使用过程中发生的聚集和烧结。

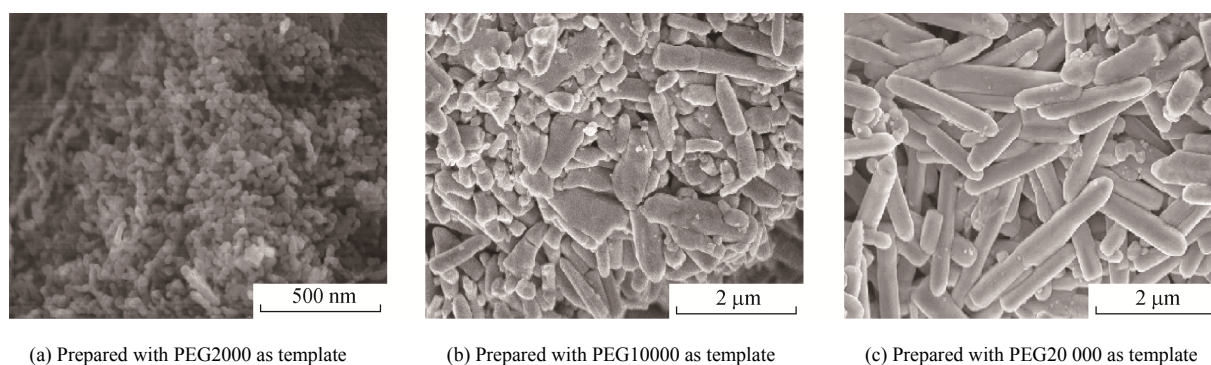


图8 不同长/径的脱硫剂经过2次再生后的形貌

Fig. 8 SEM images of desulfurizers with different length-diameter ratio after 2st

经过 2 次再生后的 3 种脱硫剂 a2#、b2#、c2# 的脱硫性能曲线见图 9, 从图 9 中曲线 c 可见, 高长/径的 Ni/ZnO 脱硫剂 c2#经过 2 次再生后脱硫率仍稳定在 97%左右; 而长/径较低的 a2#脱硫剂的脱硫率下降明显(见图 9 中曲线 a), 下降约为 10%。这主要是因为高长/径的纳米棒脱硫剂, 在径向长度上保留了纳米粒子的小尺寸效应(直径纳米级), 而在

纵向上引入了体相材料的宏观特性(长度微米级)^[30], 这就使其在兼顾纳米材料较高催化活性的同时, 又有效地避免了在使用过程中发生的聚集和烧结, 具有了良好的重复使用性能。而长/径较小的脱硫剂 a2#, 纵向上不具有体相材料的突出宏观特性, 因此在催化过程中易于烧结。由此可见, ZnO 纳米棒的长/径对脱硫剂的脱硫性能和再生性能有着重

要影响。

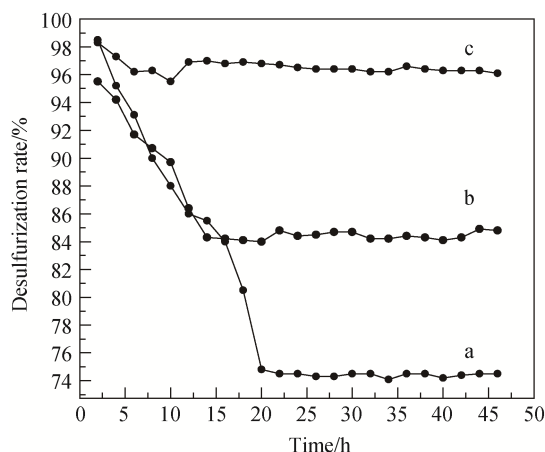


图9 不同长/径的脱硫剂经过2次再生后的脱硫曲线

Fig. 9 Desulfurization curves of desulfurizers with different length-diameter ratio after 2nd

3 结论

1) PEG 的分子量对 ZnO 纳米棒的长/径有着显著影响, 当 PEG 分子量增加为 20 000 时, 纳米棒的长度达到 3~4 μm , 纳米棒的直径缩小为 250 nm 左右; 经论证 PEG 在反应的过程中首先缠绕成团, 然后通过表面丰富的氧原子吸附 Zn^{2+} , 促进一维纳米 ZnO 成核生长, 在反应的过程中, PEG 充当了软模板, 使 ZnO 纳米棒以 PEG 为中心呈花状向外辐射。

2) 乙醇作溶剂制备 ZnO 纳米棒长/径大, 形貌均匀, 优于水作溶剂的方法, 这是因为具有弱介电常数的乙醇更有利于 ZnO 的成核, 促进了 ZnO 晶体沿 +c 轴方向择优生长。

3) 在制备的过程中, 分步法加入 NaOH 的方法优于一步法加入 NaOH 的方法, 因为分步法更有利于 ZnO 晶核在 PEG 表面的吸附, 使得 ZnO 晶核在体系中均匀分散, 促进 ZnO 的各向异性生长。

4) 以高长/径纳米棒 ZnO 为载体制备的 Ni/ZnO 脱硫剂, 其脱硫率高达 97.6%。在 2 次再生后, 其脱硫率仍能保持在 97.0% 左右, 表现出了良好的脱硫性能和再生性能。

参考文献:

- [1] 李苹, 陈卫. 一维纳米材料在能源电催化中的研究进展[J]. 催化学报, 2019(1): 4–22.
LI Ping, CHEN Wei. Chin J Catalys (in Chinese), 2019(1): 4–22.
- [2] YUE Z, YING Y, et al. Shape controlled synthesis and growth mechanism of one-dimensional zinc oxide nanomaterials[J]. Rare Met, 2004, 11(1): 23–29.

- [3] 孙武, 汤政涛, 于少明. 氨配合法控制合成片状纳米氧化锌[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(6): 1171–1176.
SUN Wu, TANG Zhengtao, YU Shaoming. J Synth Cryst (in Chinese), 2018, 47(6): 1171–1176.
- [4] TI A, PSA B, Dn A, et al. Specific Al mole ratio doping aided flake-like ZnO surface morphology nanostructures film for efficient window layer in CuInS_2 photovoltaic cells[J]. Sol Energy, 2019, 177: 108–117.
- [5] NARA V K, CUI Y. Nanostructures for photon management in solar cells[J]. Nanophotonics, 2013, 2(3): 187–210.
- [6] ALEXANDER M, SUR S, RAGHU S, et al. Semiconducting material of pure ZnO hollow nanospheres; and their modified electrode used for electrocatalytic reduction of ethanol and hydrogen peroxide[J]. Mater Sci Semicond Process, 2019, 99: 62–67.
- [7] 朱宪安, 王泉, 石永敬, 等. 水热法制备的 ZnO 纳米棒的微结构, 光学性质以及光学模型[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2020, 30(1): 191–199.
ZHU Xian'an, WANG Quan, SHI Yongjing, et al. Trans Nonferrous Metal Soc CH, 2020, 30(1): 191–199.
- [8] REN Z, GUO X Y, WROBEL G, et al. Three dimensional koosh ball nanoarchitecture with a tunable magnetic core, fluorescent nanowire shell and enhanced photocatalytic property[J]. J Mater Chem, 2012, 22(14): 6862–6868.
- [9] BARRECA D, GASPAROTTO A, Maccato C, et al. Photoinduced superhydrophilicity and photocatalytic properties of ZnO nanoplatelets[J]. Surf Coat Technol, 2009, 203(14): 2041–2045.
- [10] REN Z, Botu V, WANG S, et al. Monolithically integrated spinel $\text{M}(\text{x})\text{Co}(\text{3-x})\text{O}(\text{4})$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) nanoarray catalysts: Scalable synthesis and cation manipulation for tunable low-temperature CH_4 and CO oxidation[J]. Angew Chem, 2014, 53(28): 7223–7227.
- [11] 彭德艳. 纳米氧化物及其复合纳米结构的制备与应用研究[D]. 华东: 华东师范大学, 2017.
PENG Deyan. Synthesis preparation and applying research of nano-oxide and its composite nanostructure(in Chinese, dissertation). East China: East China Normal University, 2017.
- [12] KENNEDY O W, WHITE E R, SHAFFER. Vapour-liquid-solid growth of ZnO–ZnMgO core-shell nanowires by gold-catalysed molecular beam epitaxy[J]. Nanotechnology, 2019, 30(19): 1–5.
- [13] ZHANG Y, YANG Y, HAN H, et al. Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on Ni/ZnO: The effect of ZnO particle size on the adsorption performance[J]. Appl Catal, B, 2012, 119–120: 13–19.
- [14] BEHL M, YEOM J, LINEBERRY Q, et al. A regenerable oxide-based H_2S adsorbent with nanofibrous morphology[J]. Nat nanotechnol, 2012, 7(12): 810–815.
- [15] GHARBI B, TAABOUCHE A, BRELLA M, et al. Spray pyrolysis synthesized and ZnO–NiO nanostructured thin films analysis with their nanocomposites for waveguiding applications[J]. Semiconductors, 2021, 55(1): 37–43.
- [16] SENDA T, BRADTR C, CERVAH, et al. Grain growth in sintering ZnO and ZnO Bi_2O_3 ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(1): 106–114.
- [17] Gunay V, Gelecek-Sulan O, Ozkan O T. Microstructure and crystal structure of grain growth kinetics in $\text{xCoO}-6\% \text{Bi}_2\text{O}_3-(94\text{x})\text{ZnO}$ ($\text{x}=0, 2, 4$) ceramic system[J]. Ceram Int, 2004, 30: 105–110.
- [18] 王久亮. 纳米氧化锌晶体生长宏观动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(2): 268–272.
WANG Jiuliang. Bull Chin Cera Soc (in Chinese). 2007, 26(2):

- 268–272.
- [19] 周明飞, 宋学萍, 孙兆奇. 基底温度对磁控溅射制备 ZnO 薄膜性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(4): 598–601.
ZHOU Mingfei, SONG Xueping, SUN Zhaoqi. J Mater Sci Eng (in Chinese), 2007, 25(4): 598–601.
- [20] 孔凡志. 纳米碳管和氧化物一维功能纳米材料的制备与表征[D]. 浙江: 浙江大学, 2003.
KONG Fanzhi. Preparation and characterization of carbon nanotubes and one-dimensional oxide nanomaterials (in Chinese, dissertation). Zhejiang: Zhejiang University, 2003.
- [21] 谢娟, 李平, 魏雨, 等. 低温陈化法制备 ZnO 微晶及其形貌控制[J]. 功能材料, 2008, 39(12): 2061–2064.
XIE Juan, LI Ping, WEI Yu, et al. J Funct Anal Mater (in Chinese), 2008, 39(12): 2061–2064.
- [22] 刘耀鹏. 溶剂热合成一维 ZnO 纳米棒及其光学性质[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(9): 59–60.
LIU Yaopeng. Chem Bioengin (in Chinese), 2012, 29(9): 59–60.
- [23] DELOBEL B, LARCHER D, BLACH J F, et al. One-step precipitation of nanometric LiMO_2 powders ($M=\text{Co}, \text{Fe}$) in alcoholic media[J]. Solid State Ionics, 2010, 181(13/14): 623–630.
- [24] YAO Q, WANG C, FAN B, et al. One-step solvothermal deposition of ZnO nanorod arrays on a wood surface for robust superamphiphobic performance and superior ultraviolet resistance[J]. Sci Rep, 2016, 6: 35505.
- [25] TONTO P, MEKA O, PHATA S, et al. Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols[J]. Ceram Inter, 2008, 34(1): 57–62.
- [26] BABICH I V, MOULIJN J A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review[J]. Fuel, 2003, 82(6): 607–631.
- [27] SIRIWARDANE R, V, GARDNER T, POSTON J A, et al. Spectroscopic characterization of nickel containing desulfurization sorbents[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(4): 1106–1110.
- [28] 邹亢, 徐广通, 盖金祥, 等. 脱硫吸附剂物相快速定量分析技术及其应用[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(10): 98–104.
ZOU Kang, XU Guangtong, GAI Jinxiang, et al. Pet Process PE (in Chinese), 2014, 45(10): 98–104.
- [29] SUN Y F, GAO S, LEI F C, et al. Atomically-thin two-dimensional sheets for understanding active sites in catalysis[J]. Chem Soc Rev, 2014, 44(3): 623–636.
- [30] 胡磊. 金属纳米棒材料的合成及其在催化领域的应用[D]. 苏州大学, 2012.
HU Lei. Synthesis of Metal Nanowire Materials and Application in Catalysis (in Chinese, dissertation). Suzhou: Soochow Univ, 2012.