文章编号: 1004-0609(2007)01-0075-05

# 均匀沉淀法制备 ZnS 粉末的动力学

唐建成1, 邓意达2, 李 军1, 刘文胜2, 贺跃辉2

- (1. 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330047;
- 2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要:采用均匀沉淀法,利用硫代乙酰胺在酸性溶液中的热分解,制备出球形 ZnS 颗粒。结果表明:制备工艺对 ZnS 颗粒形核的临界过饱和度没有明显的影响; ZnS 颗粒的长大受扩散控制,颗粒形核尺寸不受浓度和 pH 值的影响,只受温度的影响,并随温度的升高而减小; 颗粒长大系数  $k_0$  受温度、浓度和 pH 值的影响,升高温度、增加浓度和提高 pH 值都会引起晶粒长大系数  $k_0$ 的增大。

关键词: ZnS; 均匀沉淀法; 动力学

中图分类号: TF 123.7 文献标识码: A

## Growth kinetics of ZnS particle made by homogeneous precipitation

TANG Jian-cheng<sup>1</sup>, DENG Yi-da<sup>2</sup>, LI Jun<sup>1</sup>, LIU Wen-sheng<sup>2</sup>, HE Yue-hui<sup>2</sup>

- (1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China;
- 2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Spherical ZnS particles were homogeneously precipitated by thermal decomposition of thioacetamide in acidic solutions. The result shows that the experimental variables have no apparent effect on the value of critical supersaturation for nucleation. The particle growth of ZnS proceeds through diffusion-controlled aggregation of crystallites. The nucleus size depends on temperature and decreases with the increase of temperature. The particle growth coefficient depends on temperature, concentration and pH value and increases with the increases of temperature, concentration and pH value.

Key words: ZnS; homogeneous precipitation; kinetics

ZnS 作为一种宽禁带电子过剩本征半导体,其禁带宽度为 3.6 eV,电子和空穴迁移率分别为 120 和 5 m²/(C·V·s),是电致发光和光致发光的最佳基质材料<sup>[1-4]</sup>。作为一种多色性发光材料,ZnS 的发光覆盖了全部可见光至紫外光波段,掺入不同的激活剂(如 Cu、Mn、Mo、Ag 和 Cl等)可得到从蓝色至橙色的发光<sup>[1,5-8]</sup>。作为一种多色性透光材料,ZnS 的透光范围为 0.35~14.5 μm<sup>[1]</sup>。因此,ZnS 常用于制作电致发光、光致发光和阴极射线的发光显示屏及可见光、红外光和大功率激光器中的窗口和透镜等光学元件。

目前,制备 ZnS 粉末的方法主要有水热法、溶胶-凝胶法和均匀沉淀法等。Qian 等<sup>[9]</sup>以有机溶剂为反应体系,利用水热合成法制备出纳米 ZnS 粉末,其结果表明水热合成法是制备 ZnS 粉末的一种有效的方法,但存在工艺复杂和对设备要求高等局限性。Stanic等<sup>[10]</sup>利用溶胶-凝胶法制备出纯度高、均匀性好的 ZnS 粉末,其结果也表明溶胶-凝胶法存在反应时间长和 ZnS 粉末容易团聚等缺陷。Bredol等<sup>[11-13]</sup>采用均匀沉淀法,利用硫代乙酰胺的热分解,通过控制温度、浓度和 pH 值等工艺参数,制备出纳米尺度的球形 ZnS

粉末。结果表明,采用均匀沉淀法制备 ZnS 粉末具有工艺简单、掺杂金属原子容易和对设备要求低等优点。但目前对均匀沉淀法制备 ZnS 粉末的动力学还有待于深入研究,这方面的研究对控制均匀沉淀法的工艺参数以改善 ZnS 粉末的性能具有重要的意义。

本文作者通过分析均匀沉淀法制备 ZnS 粉末时的温度、浓度和 pH 值等工艺参数对 ZnS 粉末的形核和长大的影响,研究了均匀沉淀法制备 ZnS 粉末的动力学。

## 1 实验

将 Zn(AC)<sub>2</sub> 溶于恒温去离子水中,配成浓度为 0.05 mol/L 的 Zn(AC)2 水溶液。在 Zn(AC)2 水溶液中滴 入盐酸或氨水以调节 Zn(AC)2 水溶液的 pH 值。然后 将硫代乙酰胺(Thioacetamide, TAA)溶于 Zn(AC)2 溶 液,并在恒温磁搅拌仪搅拌使其反应,其搅拌速率为 4000 r/min。制备时的温度、浓度、pH 值和时间等工 艺参数列于表 1。溶入 TAA 之初,整个溶液是透明的 液体,一段时间后,溶液中出现浅黄色的悬浮状颗粒, 将开始形成悬浮状的浅黄色颗粒的时间定义为形核时 间。到达制备时间后,采用冰水使反应溶液迅速冷却 至室温以下。采用离心分离的方法将反应产物从溶液 中分离,分离时的转速为 4000 r/min。分离出来的 ZnS 颗粒用去离子水清洗 2 次以去除溶液中的各种离子, 再用异丙醇清洗 3 次,以进一步清除 ZnS 粉末中的杂 质离子,有利后续的烘干。清洗后的 ZnS 粉末在真空 干燥箱内烘干和焙烧,烘干温度为 110 ℃,焙烧温度 600 °C。

实验所得粉末的相结构在 Riguchu  $3014 \times R$  射线衍射仪上进行分析, 其靶材为 Cu  $R_{\alpha}$ 。采用扫描电镜观察粉末颗粒形貌, 采用特定的分散剂并利用超声波对

需要观察的粉末进行分散。利用  $N_2$  吸附法测定 ZnS 粉末的比表面积,以计算 ZnS 粉末的粒度。

### 2 结果与分析

#### 2.1 ZnS 粉末的形核时间

以 TAA 为硫源,采用均匀沉淀法制备 ZnS 粉末时的形核时间列于表 1。可以看出,随着温度的升高,形核时间延长;随着浓度的增加,形核时间减少;随着 pH 值的增大,形核时间减少。

#### 2.2 ZnS 粉末的形貌

采用工艺 B,制备时间为 60 min 的 ZnS 粉末的 SEM 照片如图 1 所示。可以看出,ZnS 粉末呈球形颗粒,有明显的团聚现象,团聚颗粒的尺寸约为 0.5 μm,团聚颗粒由细小的颗粒组成,单个 ZnS 颗粒的尺寸约为 60 nm。

#### 2.3 ZnS 粉末的相结构

图 2 所示为图 1 中 ZnS 粉末的 X 射线衍射谱。可见,以 TAA 为硫源,采用均匀沉淀法制备出的 ZnS 为方立闪锌矿型晶体结构,没有六方钎锌矿 ZnS 产生。图 2(a)中仅有(111)、(220)和(311)3 个衍射峰,且明显宽化,这可能是因为粉末粒度小和晶化不好。这两方面原因共同作用所产生的。而图 2(b)中 ZnS 的衍射峰变窄,同时出现了(200)衍射峰。这可能与焙烧促进ZnS 粉末的晶化有关。

#### 2.4 ZnS 粉末的粒度

利用  $N_2$  吸附法可以测得 ZnS 粉末的比表面积。假定 ZnS 粉末为均匀的球形颗粒,则粉末粒度 d 与比表面积  $S_W$ 的关系为

表1 ZnS 粉末的制备工艺参数

Table 1 Processing parameters for ZnS powder

Processing No.	Temperature/	рН	$[TAA]_0/$ $(mol \cdot L^{-1})$	Time/min	Nucleation time/min	<i>d</i> <sub>0</sub> / nm	$k_0$ /(nm·min <sup>-1/2</sup> )
A	60	2	0.2	30-300	20	48.6	1.4
В	70	2	0.2	60-480	40	42.1	4.8
C	80	2	0.2	180-900	140	34.2	14.4
D	70	2	0.05	300-1 440	259	41.8	1.2
E	70	2	0.1	120-840	94	42.4	2.7
F	70	2	0.4	30-300	20	41.9	8.6
G	70	1	0.2	90-600	62	42.5	3.4
Н	70	3	0.2	10-120	4	41.4	9.4

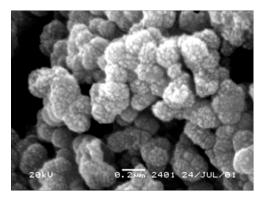


图 1 ZnS 粉末的微观形貌

Fig.1 Micrograph of ZnS powders (Processing B, 60 min)

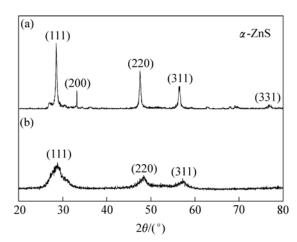


图 2 图 1 中 ZnS 粉末的 X 射线衍射谱

**Fig.2** XRD patterns of ZnS powders in Fig.1: (a) After baking; (b) After drying

$$d = \frac{6}{\rho S_W} \tag{1}$$

式中  $\rho$  为物质的密度,立方闪锌矿型 ZnS 的密度为  $4.09 \times 10^6 \, \text{g/m}^3$ 。

ZnS 粉末的粒度受温度、pH 值和浓度的影响。通过分析 ZnS 粉末的颗粒尺寸 d 与颗粒长大时间 t 的关系(其中粉末长大时间由形核时开始计算),可以获得各种工艺参数对 ZnS 粉末的颗粒尺寸的影响规律。工艺 B中 ZnS 粉末的颗粒尺寸 d 与颗粒长大时间 t 的关系如图 3 所示。对图 3 线性回归可得

$$d = d_0 + k_0 t^{1/2} (2)$$

式中  $d_0$  为晶核尺寸;  $k_0$  为晶粒长大系数;  $d_0$  和  $k_0$  分别为 42.1 nm 和 4.8 nm/min<sup>1/2</sup>。采用同样的方法可以获得其他各工艺的晶核尺寸  $d_0$  和晶粒长大系数  $k_0$ 。,各工艺的  $d_0$  和  $k_0$  列于表 1。

由表 1 可以看出,当 pH 值和浓度一定时,随着

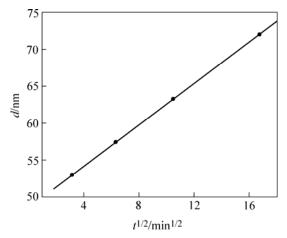


图3 工艺B制备ZnS粉末时颗粒尺寸与颗粒长大时间的关系

**Fig.3** Effect of particle growth time on particle size of ZnS powder made by processing B

温度的升高,晶核尺寸  $d_0$ 不断变小,而晶粒长大系数  $k_0$  不断增大。当温度和 pH 值一定时,随着浓度的增加,晶核尺寸  $d_0$ 没有明显的改变,而晶粒长大系数  $k_0$  不断增大。当温度和浓度一定时,随着 pH 值的增加,晶核尺寸  $d_0$ 没有明显的改变,晶粒长大系数  $k_0$  也不断增大。由此可以看出,浓度和 pH 对晶核尺寸  $d_0$  没有明显的影响,晶核尺寸  $d_0$  仅与温度有关,并随温度的增加而减小。而晶粒长大系数  $k_0$  与温度、浓度和 pH 值都有关,升高温度、增加浓度和提高 pH 值都会引起晶粒长大系数  $k_0$  的增大。

## 3 讨论

#### 3.1 临界过饱和度的确定

TAA 在酸性溶液中的水解过程为[14]

$$CH_3C(S)NH_2+H^+ + H_2O \rightarrow CH_3(O)NH_2+H_2S$$
 (3)

$$H_2S \rightarrow HS^- + H^+ \tag{4}$$

$$HS^{-} \rightarrow S^{2-} + H^{+} \tag{5}$$

产生的 S2-与溶液中的 Zn2+反应方程为

$$S^{2-} + Zn^{2+} \rightarrow ZnS \tag{6}$$

式(4)和(5)的平衡常数分别为

$$K_1 = [HS^-][H^+]/[H_2S] \tag{7}$$

$$K_2 = [S^{2-}][H^+]/[HS^-]$$
 (8)

TAA 在酸性溶液中的分解的表达式为[14]

$$-\frac{\mathrm{d[TAA]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{H}^+][\mathrm{TAA}] \tag{9}$$

式中 k为反应速率常数,可以表达为

$$k = A\exp(-E/RT) \tag{10}$$

式中 A 为前因子,E 为活化能。TAA 水解时,A 为  $6.58 \times 10^{11}$  L/(mol·min),E 为 79.87 kJ/mol<sup>[15]</sup>。

溶液中硫离子总浓度的计算式为[14]

$$[TAA]_0 - [TAA]_t = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$
 (11)

对式(11)由 t=0 到 t=t 定积分可得

$$[TAA]_0[1-exp(-k(H^+)t)] = [H_2S] + [HS^-] + [S^2^-]$$
 (12) 将式(7)和(8)代入式(12)可得

 $[TAA]_0 [1-exp(-k[H^+]t)] =$ 

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_1K_2} + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_2} + [S^{2-}]$$
 (13)

由式(13)可得

$$[S^{2-}] = \frac{[TAA]_0[1 - \exp(-k[H^+]t)]}{\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1}$$
(14)

25 ℃时的  $K_1$ 、 $K_2$ 和 ZnS 的溶度积  $K_{sp}$ 可由相关 手册查到,实验温度下的  $K_1$ 、 $K_2$ 和  $K_{sp}$ 可由下式计算:

$$\ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
(15)

式中  $\Delta H$  为生成焓;R 为摩尔气体常数; $T_1$ 、 $T_2$  分别 为初始温度和实验温度,K; $K_{T_1}$  为初始温度下的  $K_1$ 、 $K_2$  和  $K_{\rm sp}$ ; $K_{T_2}$  为实验温度下的  $K_1$ 、 $K_2$  和  $K_{\rm sp}$ 。 $H_2$ S、 $HS^-$ 和  $\alpha$ -ZnS 在 25 °C 的溶度积分别为  $1.3\times10^{-7}$ 、 $7.1\times10^{-15}$ 、 $1.6\times10^{-24}$ , $H_2$ S、 $HS^-$ 和  $\alpha$ -ZnS 在 25 °C 的生成焓分别为 $-4.0\times10^4$ 、 $-1.8\times10^4$ 、 $-2.1\times10^5$  J/mol $^{[15]}$ 。

因  $Zn^{2+}$ 浓度在反应开始时变化不大,则可取  $[Zn^{2+}]_t = [Zn^{2+}]_0$ 。利用上面的数据可以计算出不同温度、pH 和浓度组合的相对过饱和度。k、 $K_1$ 、 $K_2$ 和  $K_{sp}$ 在 60、70 和 80  $^{\circ}$  C的值列于表 2。

当时间为t时,溶液中ZnS的相对过饱和度为[14]

$$S = \left\{ \frac{[Zn^{2+}]_t [S^{2-}]_t}{K_{sp}} \right\}^{\frac{1}{2}}$$
 (16)

各种工艺条件下相对过饱和度列于表 3,将表 1

表 2 不同温度的 k,  $K_1$ ,  $K_2$ 和  $K_{sp}$ 

**Table 2** k,  $K_1$ ,  $K_2$  and  $K_{SP}$  at different temperatures

Temperature		$K_1$	$K_2$	
℃	$(L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$	Λl	Λ2	$K_{\rm sp}$
60	0. 19	$7.1 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-14}$	$1.0 \times 10^{-20}$
70	0.45	$1.1 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-14}$	$9.1 \times 10^{-20}$
80	0. 99	$1.6 \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^{-14}$	$7.1 \times 10^{-19}$

#### 表3 各种工艺条件下相对过饱和度表达式

**Table 3** Expressions of relative supersaturation at different processings

Processing No.	S	$S_0$
A	$\{100[1-\exp(-1.9\times10^{-3}t)]\}^{1/2}$	1.98
В	$\{21.8[1-\exp(-4.5\times10^{-3} t)]\}^{1/2}$	1.94
C	${4.93[1-\exp(-9.9\times10^{-3} t)]}^{1/2}$	1.83
D	$\{5.45[1-\exp(-4.5\times10^{-3} t)]\}^{1/2}$	1.87
E	$\{10.9[1-\exp(-4.5\times10^{-3}\ t)]\}^{1/2}$	2.01
F	${43.6[1-\exp(-4.5\times10^{-3} t)]}^{1/2}$	1.93
G	$\{0.218[1-\exp(-4.5\times10^{-2} t)]\}^{1/2}$	1.73
Н	${2180[1-\exp(-4.5\times10^{-4}t)]}^{1/2}$	2.12

中的形核时间代入表 3 中的各式,可得各种工艺条件下的临界过饱和度  $S_0$ 。

由表 3 中的临界过饱和度可以看出,尽管改变工艺条件会引起形核时间的变化,但其临界过饱和度却相差不大,其波动范围为 1.73~2.12, 在 1.95 左右波动。

#### 3.2 ZnS 粉末的形核和长大

一旦溶液的相对过饱和度超过了临界过饱和度, ZnS 粉末便开始形核和长大,其形核和长大的推动力 是自由能差。

在均匀溶液中析出颗粒时的形核尺寸 $d_0$ 可以表达为 $^{[16]}$ 

$$d_0 = \frac{4\gamma M}{RT\rho \ln S_0} \tag{17}$$

式中  $S_0$  为临界过饱和度; $\gamma$  为物质的表面能; $\rho$  为物质的密度;T 为制备时的温度;M 为物质的相对分子质量;R 为摩尔气体常数。

由式(17)可以看出,临界晶核的尺寸与浓度和 pH 无关,只与制备时的温度有关,并与温度成反比。这 与实验结果相符。 ZnS 粉末一旦形核便开始长大,其长大过程受扩散控制,其晶粒长大系数 &n 可以表示为<sup>[16]</sup>

$$k_0 = (8DVc)^{1/2} (18)$$

式中 D 为溶液中离子或分子的扩散系数; c 为扩散离子的浓度; V 为 ZnS 晶胞体积。其中,溶液中的离子扩散系数可以表达为 $^{[16]}$ 

$$D = \frac{KT}{6\pi \eta a} \tag{19}$$

式中 K 为玻尔兹曼常数;  $\eta$  为运动粘度, 其中运动粘度是溶液的绝对粘度与溶液密度的比值; a 为扩散离子的半径。

ZnS 粉末的增长过程是受  $Zn^{2+}$ 还是受  $S^{2-}$ 的控制取决于这 2 种离子的扩散系数与浓度,扩散系数和浓度小的离子将决定 ZnS 颗粒的长大速率。将  $S^{2-}$ 和  $Zn^{2+}$ 的离子半径 0.184 nm 和 0.074 nm 代入式(19)可得  $S^{2-}$ 和  $Zn^{2+}$ 在 70 ℃时扩散速率分别为  $3.4\times10^{-9}$   $m^2/s$  和  $8.7\times10^{-9}$   $m^2/s$ 。同时, $S^{2-}$ 的浓度远小于  $Zn^{2+}$ 的浓度。对比  $Zn^{2+}$ 和  $S^{2-}$ 的扩散速率和浓度可知, $S^{2-}$ 的扩散速率和浓度分别小于  $Zn^{2+}$ 的扩散速率和浓度,因此 ZnS 粉末的长大过程受  $S^{2-}$ 扩散的控制。

ZnS 粉末的晶粒长大系数  $k_0$  受  $S^2$ -的扩散速率和浓度的影响。由式(19)可知,扩散速率受温度的影响,不受浓度和 pH 值的影响,温度升高时,扩散速率增大。 $S^2$ -浓度受  $S^2$ -产生速率的影响。对式(14)微分可得  $S^2$ -的产生速率。 $S^2$ -的产生速率为

$$\frac{d[S^{2-}]}{dt} = \frac{[TAA]_0 k [H^+]}{\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1} \exp(-k[H^+]t)$$
 (20)

由式(20)可知,当温度升高时, $K_1$ 、 $K_2$ 和 k 都增加,因此  $S^2$ 的产生速率增大。当[TAA]<sub>0</sub>增加时, $S^2$ 的产生速率也增大。pH 值对  $S^2$ 产生速率的影响较为复杂,一方面[H<sup>†</sup>]浓度增大,即 pH 值变小时,式(4)和式(5)反应变慢,但式(3) 反应加快,综合 pH 值对式(3)、(4)和(5)的影响,可得 pH 值变小时, $S^2$ 产生速率变慢。

综合温度、浓度和 pH 值对  $S^{2-}$ 扩散速率和  $S^{2-}$ 产生速率的影响可知,升高温度,ZnS 颗粒长大因子增大;浓度增加,颗粒长大因子增大;pH 值增大,颗粒长大因子增大。这与实验结果相符。

#### REFERENCES

 Leverenz H W. An introduction to luminescence of solids [M]. New York: Wiley Press, 1950: 4–25.

- [2] Ren S Y, Hu W M, Dow J D. Gap vibration modes of mass defects in the cubic compound semiconductor ZnS [J]. Journal of Luminescence, 1990. 45(1–6): 159–161.
- [3] Chen W, Wang Z G, Lin Z J, et al. Absorption and luminescence of surface states in ZnS nanoparticles [J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82: 3111–3114.
- [4] 李启厚,何显达,陈 松,等. 溶剂热处理对ZnS和CdS超细粉末结构形貌的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 1026-1030.
  - LI Qi-hou, HE Xian-da, CHEN Song, et al. Effects of solvent thermal treatment on structures and morphologies of ZnS and CdS ultrafine powders [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 1026–1030.
- [5] San X L, Zhang G L, Tang G Q, et al. The site symmetry of Eu<sup>3</sup>in ZnS: Eu nanoparticle [J]. Chinese Chemical Letters, 1999, 10(9): 807–810.
- [6] Warren A J, Thomas C B, Reehal H S, et al. A study of the luminescent and electrical characteristics of films of ZnS doped with Mn [J]. Journal of Luminescence, 1983, 28(2): 147–162.
- [7] Kortan A R, Hull R, Opila R L, et al. Nucleation and growth of cadium sekendie on zinc sulfide quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media [J]. J Am Chem Soc, 1990, 112: 1327–1339.
- [8] 张海明,王之建,张立功,等. 化学合成法制备ZnS:Cu纳米荧光粉研究[J]. 人工晶体学报,2003,32(1):63-66.
  ZHANG Hai-ming, WANG Zhi-jian, ZHANG Li-gong, et al.
  Study on preparation of Cu doped ZnS nano-phosphor powder by chemical syntheses[J]. J Synth Cry, 2003, 32(1):63-66.
- [9] Qian Y, Su Y, Xie Y, et al. Hydrothermal preparation and characterization of nanocrystalline powder of spharite [J]. Material Research Bulletin, 1995, 30(5): 601–605.
- [10] Stanic V, Estell T H, Pierre A C, et al. Sol-gel processing of ZnS[J]. Material Letter, 1997, 31(1-3): 635-638.
- [11] Bredol M, Merikhi J. ZnS precipitation: morphous control[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(2): 471–476.
- [12] Celikkaya A, Akinc M. Preparation and mechanism of formation of spherical submicrometer zinc sulfide powders [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(8): 2360–2365.
- [13] Vacassy R, Scholz S M, Houriet R, et al. Synthesis of controlled spherical zinc sulfide particles by precipitation from homogeneous solutions [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81: 2699– 2707.
- [14] Swift E, Butler E. Precipitation of sulfides from homogeneous solutions by thioacetamide[J]. Anal Chem, 1956, 28(2): 146–153.
- [15] 姚允斌,解 涛,高英敏. 物理化学手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 805-842.
  YAO Yun-bin, XIE Tao, GAO Ying-min. Physics Chemistry Handbook[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985: 805-842.
- [16] Nielsen A E. Kinetics of precipitation [M]. New York: Macmillan Press, 1964: 34.

(编辑 陈爱华)