

氧化锌和硫化钠反应合成制备纳米硫化锌的 粒度变化机制

丘克强, 龙桂花, 曾恒志

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 在超声波作用下, 利用氧化锌粉和硫化钠溶液反应制备纳米硫化锌, 对该方法制备纳米 ZnS 颗粒的粒度变化机制开展研究。结果表明, ZnS 粒度随着反应温度的提高及液固比的增加逐渐增大; 随反应时间的延长, 先增大后减小; 随 Na_2S 摩尔浓度的增加而减小; 随超声波的加入, 颗粒粒度显著变小, 并且能够达到纳米量级; 没有超声波作用所形成的 ZnS 颗粒只能达到微米量级。

关键词: 氧化锌; 纳米硫化锌; 结晶; 超声波

中图分类号: O 614.24

文献标识码: A

Mechanism of particle size change of nanoparticles ZnS prepared by solid-liquid reaction of ZnO and Na_2S

QIU Ke-Qiang, LONG Gui-hua, ZENG Heng-zhi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Nanoparticles ZnS were prepared with ZnO and Na_2S by solid-liquid chemical reaction under ultrasonic condition. Mechanism of the particle size change of nanoparticles ZnS was investigated. The results show that the particle size of ZnS gradually augments along with the increase of the reaction temperature and liquid-to-solid ratio; while with the increase of the reaction time, it augments at first and then reduces; and reduces with the increase of the molar concentration of Na_2S . Under the addition of ultrasound, the particle size of ZnS decreases significantly and can achieve the nanometer magnitude.

Key words: ZnO; ZnS nanoparticles; crystal; supersonic wave

纳米微粒是指粒度为纳米量级(1~100 nm)的超细微粒。当粒子尺寸达到纳米量级时, 其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 因而在催化、非线性光学、磁性材料、医药及新材料等方面有广阔的应用前景^[1]。作为一种过渡金属硫化物, 纳米硫化锌显示出许多特异的光电性能, 它的电致发光和光致发光效率较高^[2-3], 在光致发光、电致发光、磷光体、传感器、红外窗口材料、光催化等许多领域有着广泛的用途^[4-6]。因此, 制备具有特定形态、粒度小并且可控的硫化锌颗粒显得十分重要, 并成为了近年的研究热点^[7-22]。制备的方法可分为物理

法和化学法两大类, 其中物理方法主要有: 气相沉积法、溅射沉积法、低温等离子法和蒸汽冷凝法等; 化学法主要有水热溶剂热法、化学沉淀法、微乳液法、溶胶-凝胶法和 LB 膜法等, 但是用这些方法制备粒径分布窄的硫化锌纳米粒子仍有很大的难度, 因此, 制备粒径可调、分布较窄的纳米硫化锌仍然是我们面临的重要课题。最近, 我们成功开发了在超声波作用下用氧化锌粉和硫化钠溶液反应制备出纳米硫化锌的新方法, 其过程不需要添加任何表面活性剂, 具有工艺简单、产率高、原料便宜、制备周期短的优点, 并有很好的产业化前景。本文重点对该方法制备纳米 ZnS

颗粒的粒度变化机制开展研究。

1 实验

1.1 仪器与试剂

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器、B3200S-T 超声波仪、SHZ-3 温度控水循环真空泵、TCE-I 温度控制器、XMZ 数显指示仪、自制环绕电阻丝电炉。

ZnO 分析纯; $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分析纯; 无水 CuSO_4 分析纯; 均是市售。

1.2 制备

室温下, 用蒸馏水配制一定浓度的 Na_2S 溶液和 CuSO_4 溶液。将一定量的 Na_2S 溶液与 2 g 普通分析纯的 ZnO 固体粉末混于 400 mL 烧杯中, 超声波振荡分散一段时间, 然后立即倒入 100 mL 的三口瓶中, 连接好直型冷凝管, 三口瓶 2/3 没入指定温度的水浴中, 磁力搅拌一定的时间, 反应完成后立即用蒸馏水将三口瓶中的产物冲至 200 mL 烧杯中, 超声波分散一段时间, 置于冷水中急冷。抽滤, 并用蒸馏水洗涤, 直至滤液滴加 CuSO_4 不变色, 再用无水乙醇洗涤 3 次, 最后真空干燥, 即得纳米 ZnS 粉末。

1.3 纳米 ZnS 粒子的测试和表征

所制备的 ZnS 颗粒采用 Malvern MS2000 激光粒度仪测试样品粒度; 采用 KYKY 2800 型扫描电镜 (SEM) 观察和测量样品的形貌和粒度。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对产物粒度的影响

固定 Na_2S 摩尔浓度 2.0 mol/L, ZnO 2 g, 液固比 3.3:1, 搅拌时间 2 h, 反应温度对 ZnS 颗粒粒度的影响如图 1 所示; 图 2(a)、(b) 分别为 50 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 下, 激光粒度仪器测得的 ZnS 粒径分布。

由图 1 可知, 由 50 $^{\circ}\text{C}$ 升至 90 $^{\circ}\text{C}$, 晶体颗粒发生生长或/和团聚, 因而产物 ZnS 颗粒的平均粒度逐渐增大, 其变化范围在 0.7~0.8 μm 之间。进一步对比图 2, 可以看到温度低, ZnS 颗粒平均粒度小, 但在本实验的条件下, 温度对颗粒的粒度影响不大。

2.2 Na_2S 的摩尔浓度对产物粒度的影响

在时间 2 h, 液固比(L/S)3.3:1, 温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,

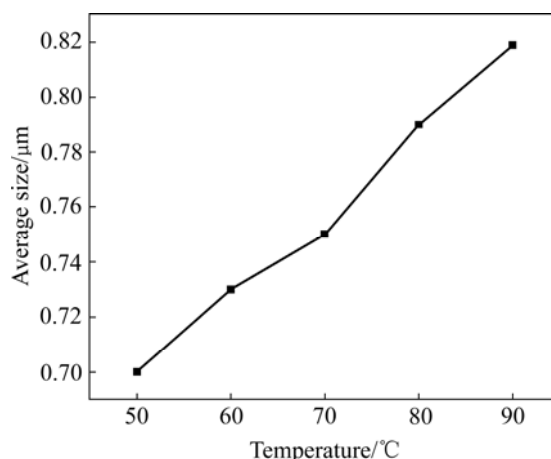


图 1 反应温度对 ZnS 平均粒度的影响

Fig.1 Effect of temperature on average particle size of ZnS obtained

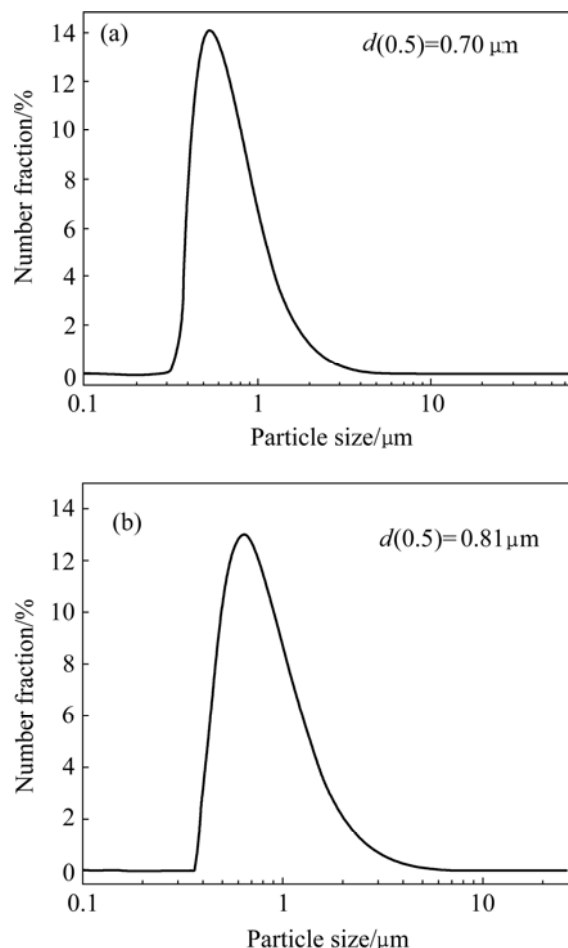


图 2 不同温度时激光粒度仪器测得的 ZnS 粒径分布

Fig.2 Size distribution of ZnS obtained at 50 $^{\circ}\text{C}$ (a) and 90 $^{\circ}\text{C}$ (b)

Na_2S 的摩尔浓度对颗粒大小的影响如图 3 所示; 图 4(a)、(b) 分别为 Na_2S 摩尔浓度为 0.1、0.4 mol/L 时,

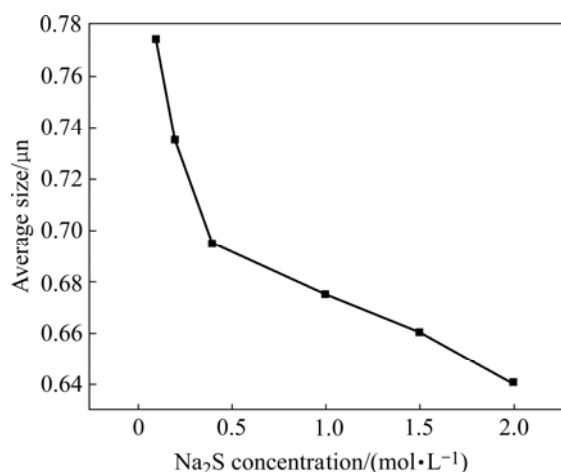


图 3 Na₂S 摩尔浓度对 ZnS 平均粒度的影响

Fig.3 Effect of Na₂S concentration on average particle size of ZnS obtained

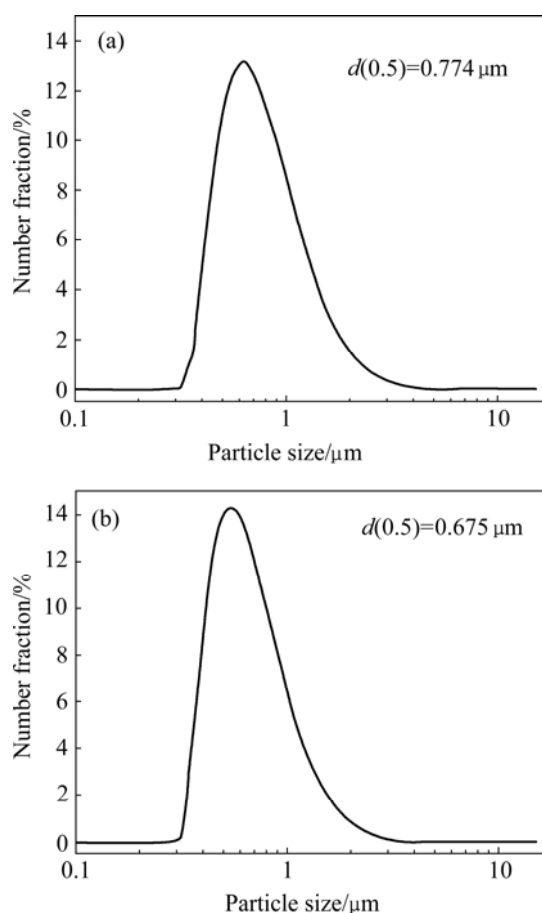


图 4 不同 Na₂S 摩尔浓度时激光粒度仪器测得的 ZnS 粒径分布

Fig.4 Size distribution of ZnS obtained at Na₂S concentration of 0.1 mol/L(a) and 0.4 mol/L(b)

激光粒度仪器测得的 ZnS 粒径分布。

从图 3 中可以看出, 随 Na₂S 摩尔浓度增大, 一

方面, 能增加溶液的过饱和度, 保证 ZnO 在一定的时间内充分反应, 生成小颗粒; 同时, 过量的 Na⁺增多, 生成的 ZnS 颗粒更加容易吸附 Na⁺, 且由于同种电荷互相排斥, 使 ZnS 微粒不易生长或团聚, 因此, 产物 ZnS 颗粒的平均粒度逐渐减小, 变化范围也在 0.7~0.8 μm 之间。对比图 4, 可直观看随浓度增加, ZnS 颗粒平均粒度变小, 同样地, 浓度对颗粒粒度的影响也比较小。

2.3 搅拌时间对产物粒度的影响

选择实验固定条件: Na₂S 摩尔浓度 2.0 mol/L, ZnO 2 g, 温度 80 °C, 液固比(L/S)3.3:1 时, 搅拌时间对粒度大小的影响如图 5 所示; 图 6 (a)、(b)分别为反应 0.5 h 及 5 h 后, 激光粒度仪器测得的 ZnS 粒径分布。

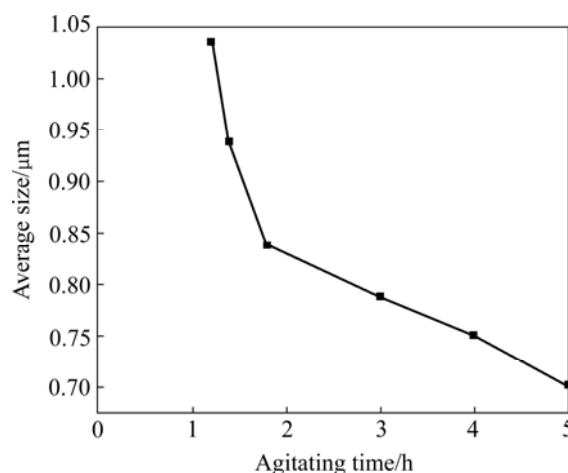


图 5 搅拌时间对 ZnS 平均粒度的影响

Fig.5 Effect of agitating time on average particle size of ZnS obtained

从图 5 及 6 可以看出, 随搅拌时间的延长, ZnO 大颗粒转化成 ZnS 小颗粒, 平均粒度逐渐减小; 达到 2 h 后, 反应完全, 若继续搅拌, 会引起晶体的再生长, 粒子进一步长大, 平均粒度又逐渐增大, 且增幅较大。可见, 搅拌 2 h, 反应达到完全且得到最小颗粒, 其平均粒度为 0.734 μm。

2.4 液固比对产物粒度的影响

液固比对颗粒粒度的影响如图 7 所示。实验条件为 Na₂S 摩尔浓度 0.2 mol/L, ZnO 2 g, 反应温度 80 °C, 搅拌时间 2 h。由图 7 可以看出, 随着液固比的增大, ZnS 颗粒粒度逐渐增大。当 Na₂S(0.2 mol/L)用量 150 mL, 液固比为 1.2:1 时, ZnS 颗粒的平均粒度为 0.784

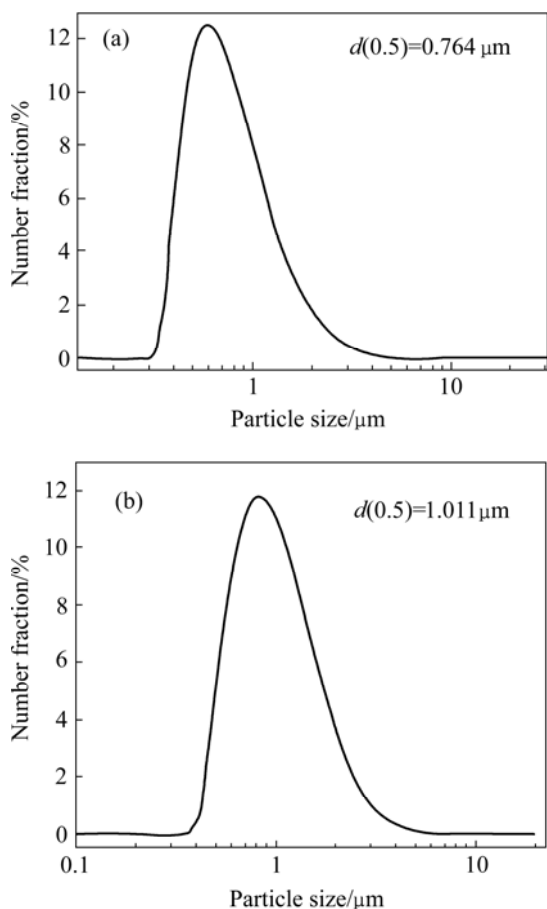


图 6 不同搅拌时间下激光粒度仪器测得的 ZnS 粒径分布

Fig.6 Size distribution of ZnS obtained in agitating time of 0.5 h(a) and 5 h(b)

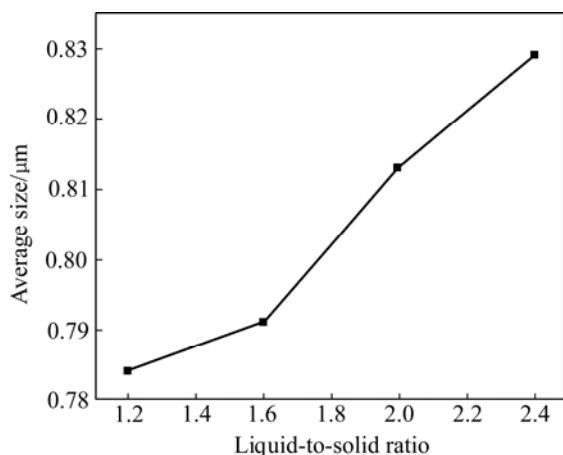


图 7 液固比对 ZnS 平均粒度的影响

Fig.7 Effect of liquid-to-solid ratio on average particle size of ZnS obtained

μm , 而 Na_2S (0.2 mol/L) 用量 300 mL, 液固比为 2.4:1 时, ZnS 颗粒的平均粒度为 $0.829 \mu\text{m}$ 。其间增大液固比, ZnS 颗粒的平均粒度持续增大。

对比图 8 (a)、(b) 激光粒度仪器测得的 ZnS 粒径分布, 当液固比为 1.2:1 及 2.4:1 时, 可以看出液固比小的, 相应的 ZnS 粒度小。在生产实践中如果液固比过小会导致溶液粘稠, 难以搅拌。液固比较大时, 虽然可以因粘度减小而提高扩散速率, 但反应速度加快的同时会促进晶体的生长, 生成的颗粒都较粗大, 不利于小粒径粒子的生成。考虑到设备和原料处理效率确定最佳液固比为 1.2:1。

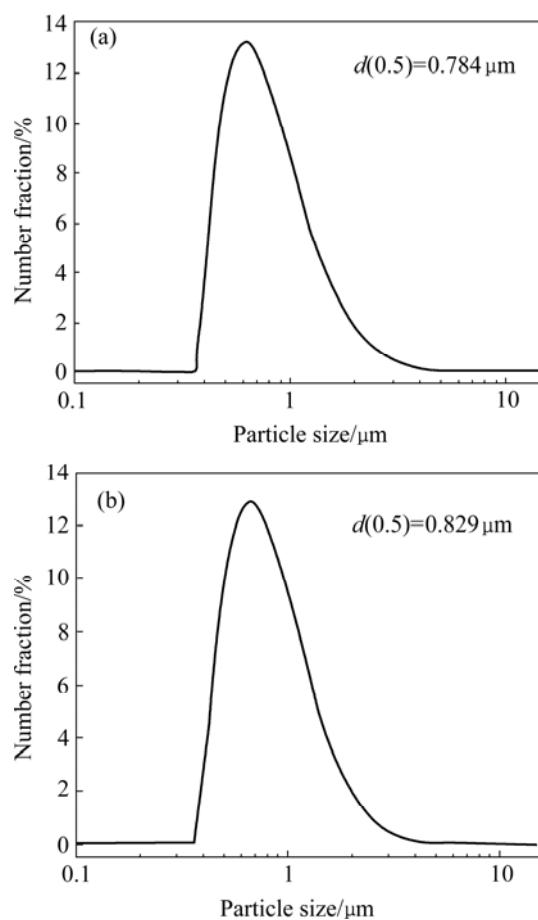


图 8 不同液固比时激光粒度仪器测得的 ZnS 粒径分布

Fig.8 Size distribution of ZnS obtained at liquid-to-solid ratio of 1.2:1(a) and 2.4:1(b)

2.5 超声波对产物粒度的影响

超声波对 ZnS 颗粒的粒度影响最为显著, 超声波分散后反应得到的 ZnS 颗粒均达到了纳米级别, 其平均粒度曲线如图 9 所示。

实验条件为 Na_2S 摩尔浓度 2 mol/L, ZnO 2 g, 反应温度 80°C , 搅拌时间 2 h, 液固比为 1.2:1, 冷凝管回流, 改变超声波在反应过程中的加入顺序及加入时间长短。点 A 为反应前超声波分散 15 min, 点 B 为反应后超声波分散 15 min, 点 C 为反应前后各超声波分

散 15 min, 点 D、E、F 分别为反应前后各超声波分散 20、25 和 30 min。

由图 9 可见, 水浴搅拌前加入超声波分散, 能促进小颗粒的形成和稳定, 且随着超声波分散时间的延长, 颗粒粒度进一步减小, 但减小幅度缓慢。

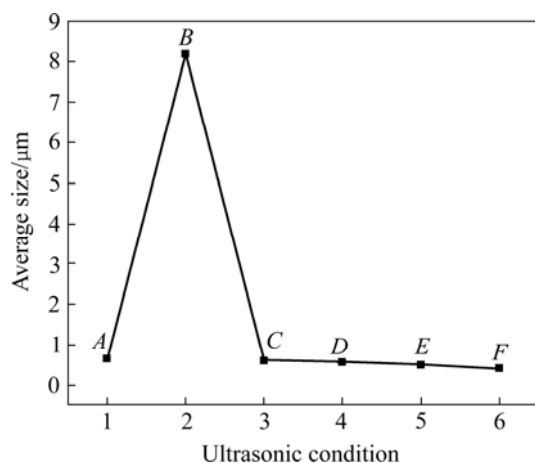


图 9 超声波对 ZnS 颗粒平均粒度的影响

Fig.9 Effect of ultrasonic condition on average particle size of ZnS obtained

图 10(a)~(c)分别为水浴搅拌前超声波分散 15 min、搅拌后超声波分散 15 min 及搅拌前后各超声波分散 15 min 的 ZnS 产品粒径分布。对比可以看出, 水浴搅拌前超声波分散能够促进小颗粒的前驱反应物形成, 有利于纳米颗粒的生成, 而超声波在搅拌反应完全后加入, 几乎对纳米颗粒的形成没有促进作用; 搅拌前加入超声波及搅拌前后都加入超声波对纳米颗粒的影响不大。这是由于超声波具有声空化作用, 当在液体内部施加超声场时, 会使液体产生成群的气泡, 这些气泡同时受到超声的作用, 在经历超声的稀疏相和压缩相时, 气泡生长、收缩、再生长、再收缩, 经多次周期性振荡, 最终以高速崩裂, 在液固表面达到了良好的冲击作用, 从而形成小颗粒的前驱反应物, 所以能加速无机过饱和溶液中晶体形成过程, 增加成核速率, 抑制晶体生长而得到细晶粒。相比较, 没有加入超声波作用所形成的 ZnS 颗粒均达不到纳米级别, 大多是微米级别。综合考虑各因素, 较好的条件是水浴搅拌前加入超声波预分散 15 min。

图 11 所示为对应图 10(a)得到的 ZnS 粉末的 SEM 像。由图 11 可以看出, 本研究制备的 ZnS 粒度小, 分布均匀; 产物 ZnS 颗粒的边界光滑、明显, 生长完好, 能很清楚地看出单个颗粒的形状呈棱柱体形, 平均粒径约 50 nm 左右。此外, 本文所用的方法不需要

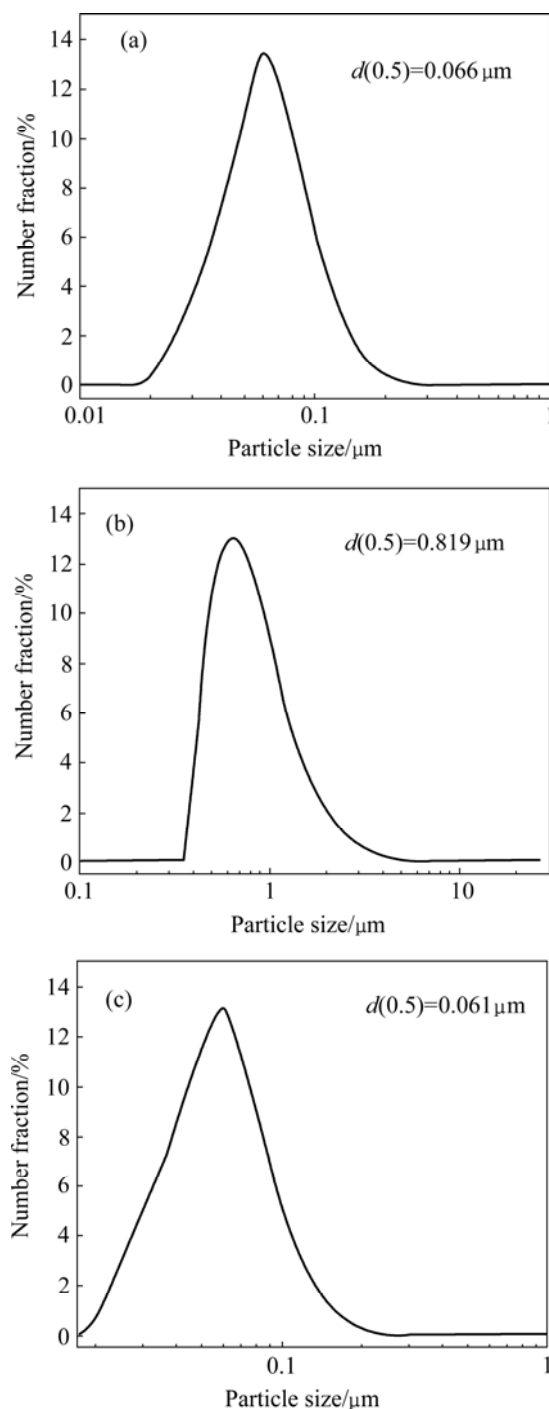


图 10 不同超声条件下激光粒度仪器测得 ZnS 产品的粒径分布: (a) 水浴搅拌前超声 15 min; (b) 搅拌后超声 15 min; (c) 搅拌前后各超声 15 min

Fig.10 Size distribution of ZnS obtained under different ultrasonic conditions

将粉末煅烧, 在低温下就制备出结晶完全、平均粒径小和分布均匀的棱柱体形纳米 ZnS 颗粒, 不但降低制备过程的能耗, 而且避免了 ZnS 粉末的氧化及团聚。因此, 本研究得到的纳米 ZnS 制备方法更具优越性。

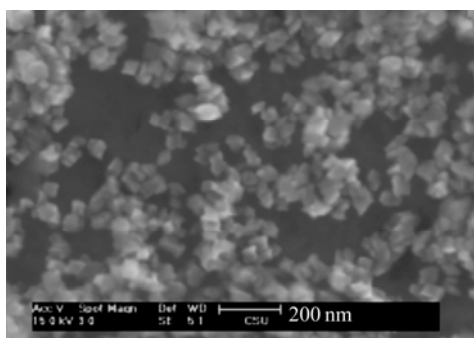


图 11 纳米 ZnS 产物的 SEM 像

Fig.11 SEM image of ZnS obtained

3 结论

1) ZnS 粒度随着反应温度的提高及液固比的增加逐渐增大;随反应时间的延长,先增大后减小;随 Na_2S 摩尔浓度的增加而减小;随超声波的加入,颗粒粒度显著变小,并达到纳米量级。没有超声波作用所形成的 ZnS 颗粒只能达到微米量级。

2) 综合考虑生产实际及操作成本等因素,达到纳米粒度的较好条件为:温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, Na_2S 摩尔浓度 2 mol/L , ZnO 2 g , 反应时间 2 h , 液固比(L/S)1.2:1, 水浴搅拌前超声分散 15 min 。

REFERENCES

- [1] 张立德, 牟季美. 纳米材料学[M]. 沈阳: 辽宁省科技出版社, 1994.
ZHANG Li-de, MO Chi-mei. Nanomaterials [M]. Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1994.
- [2] HUANG J M, YANG Y, SHEN J C. Photoluminescence and electroluminescence of ZnS:Cu nanocrystals in polymeric networks [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70(18): 2335
- [3] YANG Y, HUANG J M, SHEN J C. Preparation, characterization and electroluminescence of ZnS nanocrystals in a polymer matrix [J]. J Mat Chem, 1997, 7(1): 131
- [4] 杨 桦, 王子忱, 宋利珠, 张厚玉, 竇 凯. 发光材料硫化锌纳米晶的合成与结构表征[J]. 功能材料, 1996, 27(4): 302–306.
YANG Hua, WANG Zi-chen, SONG Li-zhu, ZHANG Hou-yu, DOU Kai. Study of preparation and structure on ZnS nanocrystal doped with manganese [J]. Journal of Functional Materials, 1996, 27(4): 302–306.
- [5] 舒 磊, 俞书宏, 钱逸泰. 半导体硫化物纳米微粒的制备[J]. 无机化学学报, 1999, 15(1): 1–7.
SHU Lei, YU Shu-hong, QIAN Yi-tai. Synthesis of metal sulfide semiconductor nanoparticles [J]. CHIN J I Chem, 1999, 15(1): 1–7.
- [6] 张立德. 纳米材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
ZHANG Li-de. Nanocrystal materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [7] WANG L P, HONG G Y. New preparation of zinc sulfide nanoparticles by solid-state method at low temperature [J]. Mater Res Bull, 2000, 35: 695–701.
- [8] SUN X L, HONG C Y. Preparing nano-ZnS by solid state reaction at room temperature[J]. Chin Chem Lett, 2001, 12(2): 187–188.
- [9] MANOHARAN S S, GOYAL S, RAO M L, et al. Microwave synthesis and characterization of doped ZnS based phosphor materials[J]. Mater Res Bull, 2001, 36(5): 1039–1047.
- [10] 李亚玲, 王玉红, 陈建峰, 甄崇礼. 超重力法制备纳米硫化锌[J]. 无机材料学报, 2003, 18(6): 1362–1366.
LI Ya-ling, WANG Yu-hong, CHEN Jian-feng, Jimmy Yun. Preparation of zinc sulfide nano-particles by high-gravity method [J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(6): 1362–1366.
- [11] 邢德松, 石建新, 庞 起. 乙醇体系中硫化锌纳米粒子的制备及其光致发光性能研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2003, 42(6): 125–127.
XING De-song, SHI Jian-xin, PANG Qi. Synthesis of nano-scaled zinc sulfide in Ethanol system and its photoluminescence [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2003, 42(6): 125–127
- [12] CHAI L L, ZHU Y C, DU J, ZOU G F, XIONG K, QIAN Y T. One-step hydrothermal methode to synthesis self-encapsulated ZnS micron core-sheell spheres on a large scale [J]. Chem Lett, 2005, 34: 1324–1325.
- [13] 王志鹏, 李晓东, 罗 群, 汪 琦, 甄 珍, 刘新厚. 半导体纳米复合材料 ZnS/PMMA 制备及其光学性质的研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(3): 527–530.
WANG Zhi-peng, LI Xiao-dong, LUO Qun, WANG Qi, ZHEN Zhen, LIU Xin-hou. Synthesis and optical properties of semiconductor nanocomposite material ZnS/PMMA[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(3): 527–530.
- [14] 绍忠宝, 牛 盾, 马国峰, 陈雪冰, 王冲冲. 纳米硫化锌的制备及助燃性能[J]. 材料研究学报, 2006, 20(1): 19–23.
SHAO Zhong-bao, NIU Dun, MA Guo-feng, CHEN Xue-bing, WANG Chong-chong. Synthesis and characteristics of nanometer-sized ZnS by solid state reaction [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2006, 20(1): 19–23.
- [15] DIMOS K, KOUTSELAS I B, KARAKASSIDES M A J. Synthesis and characterization of ZnS nanosized semiconductor particles within mesoporous solids [J]. Phys Chem B, 2006, 110: 22339–22345.
- [16] ZHAO Z G, GENG F X, CONG H T, BAI J B, CHENG H M. A simple solution route to controlled synthesis of ZnS

- submicrospheres, nanosheets and nanorods [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(18): 4731–4735.
- [17] YU Xin-yu, FANG Ying, HU Yun-sheng, XIA Tian, ZHUANG Wei-dong, LONG Zhen. Formation of cubic zinc sulfide nanocrystals in paraffin liquid [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(28): 5026–5028.
- [18] 孙 伟, 钟江华, 张灿英, 江 宏, 焦 奎. 巯基乙酸修饰 ZnS 纳米颗粒的水相合成及表征[J]. *过程学报*, 2007, 7(5): 984–988.
- SUN Wei, ZHONG Jiang-hua, ZHANG Can-ying, JIANG Hong, JIAO Kui. Synthesis and characterization of ZnS nanoparticles modified with mercaptoacetic acid in aqueous solution [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2007, 7(5): 984–988.
- [19] 梁新惠, 张 玥, 李朗晨, 孙传明. 水溶液纳米硫化锌颗粒制备工艺研究[J]. *现代化工*, 2007, 27(增刊 2): 353–356.
- LIANG Xin-hui, ZHANG Yue, LI Lang-chen, SUN Chuan-ming. Study on the synthesis of water-soluble ZnS nano-particles [J]. *Modern Chemical Industry*, 2007, 27(S2): 353–356.
- [20] 郝 伟, 孙中溪. 沉淀溶解法制备纳米硫化锌[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(3): 461–465.
- HAO Wei, SUN Zhong-xi. Synthesis of zinc sulfide nanoparticles by precipitate dissolution [J]. *The Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(3): 461–465.
- [21] 丁筛霞, 张卫新, 许 俊. 硫化锌纳米空心球: 合成及光学性质研究[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(11): 2003–2006.
- DING Shai-xia, ZHANG Wei-xin, XU Jun. ZnS hollow nano-spheres: Synthesis and optical properties[J]. *The Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(11): 2003–2006.
- [22] 程丽娅, 陈 云, 吴庆生. 单分散 ZnS 纳米球与纳米梭之间的形貌转换及光学性能研究[J]. *化学学报*, 2007, 65(17): 1851–1854.
- CHENG Li-ya, CHEN Yun, WU Qing-sheng. Morphology exchange and optical properties of monodispersed ZnS nanospheres and nanoshuttles[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(17): 1851–1854.

(编辑 陈爱华)