

超声波作用下氧化锌反应合成制备纳米硫化锌的 结晶过程

许春富¹, 丘克强², 曾恒志²

- (1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093;
2. 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。进一步研究氧化锌与硫化钠反应制备纳米硫化锌的结晶过程。结果表明, 原料的形貌对产物的形貌基本没有影响, 纳米硫化锌颗粒为结晶良好的立方体闪锌矿; 透射电镜分析晶体的生长过程表明, 晶体呈棱柱体形, 遵从碱性溶液中晶体极性生长机制。

关键词: 超声波; 氧化锌; 纳米硫化锌; 结晶

中图分类号: O 614.24 文献标识码: A

Crystallization process of nanoparticles ZnS prepared by solid-liquid reaction with ZnO under ultrasonic action

XU Chun-fu¹, QIU Ke-qiang², ZENG Heng-zhi²

- (1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Nanoparticles ZnS were prepared with ZnO and Na₂S by solid-liquid chemical reaction under ultrasonic condition. The crystallization process of nanoparticles ZnS was studied. The results show that these particles are cubical zinc blende, and the morphology of raw material has little influence on the morphology of product. Transmission electron microscope (TEM) analysis was used to review growth process of crystal. The results show that these crystals are prism and obey polar growth mechanism under alkaliescent solution.

Key words: ultrasonic; ZnO; nano-ZnS; crystallization

纳米科技是自 20 世纪 80 年代末期以来迅速崛起的新科技。纳米结构的微粒以其独特的物理性质, 例如量子尺寸效应、异常的发光现象, 而引起国内外广大学者的关注^[1-3]。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^[4], 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^[5-6]。ZnS 具有闪锌矿型(立方晶型)和纤锌矿型(六面体型)两种结构, 常用于发光材料的 ZnS 为闪锌矿型^[7]。纳米硫化锌的制备成为了近 10 年的研究热

点^[8-17]。其制备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。目前, 采用这些方法制备粒径分布窄的硫化锌纳米粒子仍存在很大的难度, 因此, 制备粒径可调、分布较窄的纳米硫化锌仍然是面临的重要课题。

根据化学反应 $ZnO+Na_2S+H_2O \rightarrow ZnS+2NaOH$, 本文作者直接采用氧化锌反应合成制备出性能优良的棱柱体形纳米硫化锌。制备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。为了深入了解上述制备方法的特点,本文中作者进一步研究这种棱柱形纳米硫化锌晶体的生长过程。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

实验设备包括: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。

试剂包括:分析纯 ZnO、自制纳米 ZnO、分析纯 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、无水分析纯 CuSO_4 。

1.2 制备过程

1)将 20 mL Na_2S (2.0 mol/L)溶液与 2 g ZnO 粉末(普通 ZnO 粉末或纳米 ZnO 粉末)混于 100 mL 烧杯中,超声波振荡分散 15 min,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,磁力搅拌一定时间,取反应中间产物进行 SEM 分析。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,置于冷水中急冷。抽滤,蒸馏水洗涤,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。

2)将 20 mL Na_2S (2.0mol/L)溶液与 2 g 纳米 ZnO 粉末混于 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,静置反应 2 h,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,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 KYKY 2800 型扫描电镜(SEM)及 JEM-1230 型透射电镜(TEM)观察和测量样品的形貌和粒度。

2 结果与讨论

2.1 原料形貌对产物形貌的影响

为了考察原料形貌对产物形貌的影响,分别用普通 ZnO 及不同形貌的纳米 ZnO 与 Na_2S 溶液反应,原

料 ZnO 形貌如图 1 所示。反应条件保持一致,反应温度 80 °C, Na_2S 浓度 2 mol/L, ZnO 2 g, 搅拌时间 2 h, 液固比(L/S)1.2:1, 水浴搅拌前超声分散 15 min。在此条件下,得到的 ZnS 颗粒的形貌如图 2 所示。

由图 1 和 2 可见,不同形貌的 ZnO 反应所得的 ZnS 具有相近的形貌。据此推断,在相同的实验条件下,晶体的生长遵循相同的生长机理,原料的形貌对产物的形貌基本没有影响。

2.2 普通 ZnO 转变成纳米 ZnS 的过程

为了进一步研究晶体的生长过程,在普通 ZnO 转变成纳米 ZnS 的反应过程中,分别于不同的时间段取样做透射电镜分析,结果如图 3 所示。

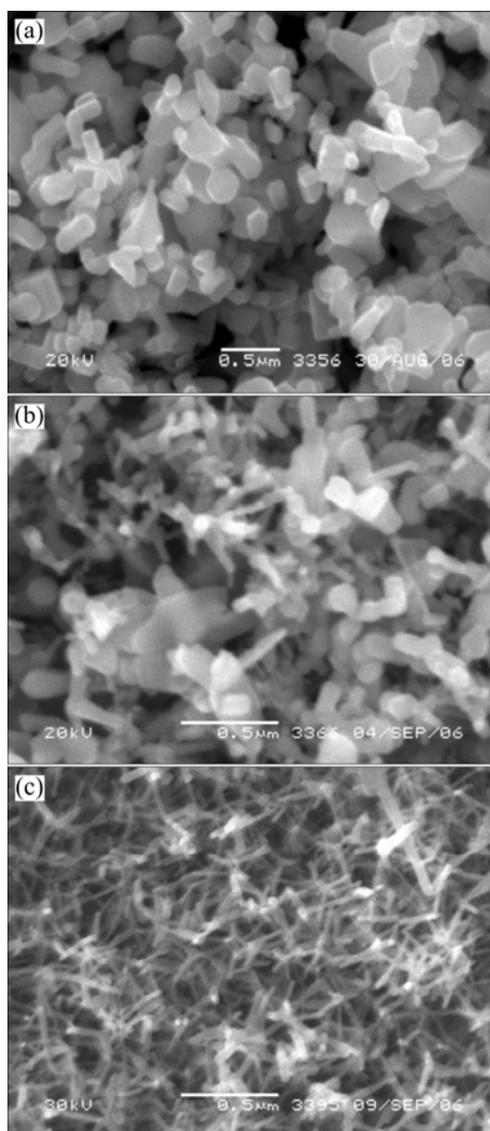


图 1 ZnO 原料的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of ZnO raw material: (a) Normal; (b) Mixed; (c) Niddle-like

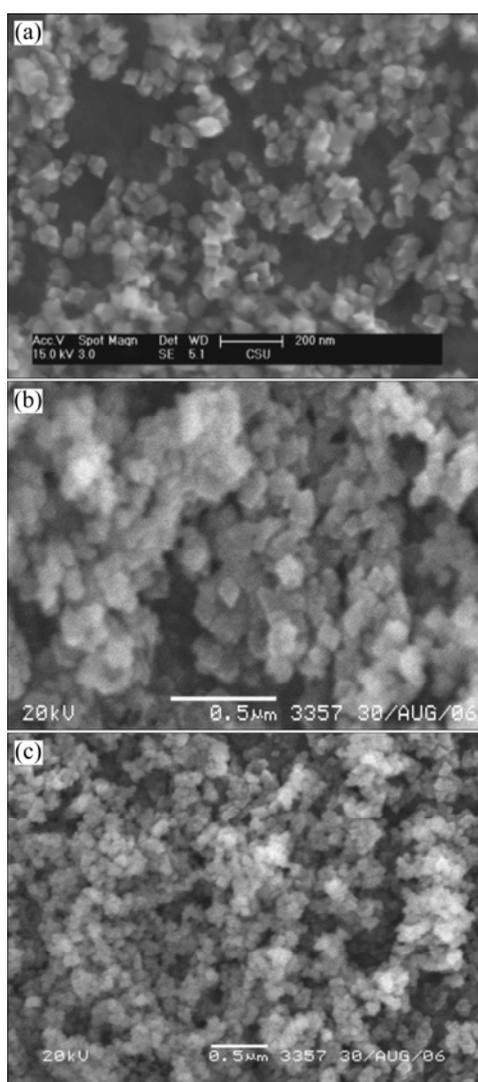


图 2 纳米 ZnS 产物的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of nano-size ZnS products: (a) From normal ZnO; (b) From mixed ZnO; (c) From middle-like ZnO

图 3(a)、3(b)、3(c)所示分别为水浴搅拌反应 0.5、1、2 h 后的 TEM 图。由图 3 可见, 反应进行 0.5 h, 固体颗粒大小分布不均匀, 且颗粒边缘模糊, 即结晶不完全; 进行到 1 h, 颗粒形状开始变得规整, 且颗粒大小分布趋向均匀; 反应结束, 颗粒结晶完全, 单个颗粒边界明显, 整体颗粒大小均匀且呈现良好的分散性, 最终产物颗粒为棱柱体形。根据对水热条件下 ZnS 晶体的极性生长机制的研究可知, 闪锌矿 ZnS 晶体的结构形貌主要是由正极面 $\{111\}$ 和负极面 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 的显露程度不同所决定, 而正、负极面的显露与否与溶液的碱度密切相关。溶液碱度增加, 正极面生长速率逐渐减慢, 与负极面生长速率差异减小, 晶粒形貌由四面体形变为以正、负极面同时显露的六面体形和四角

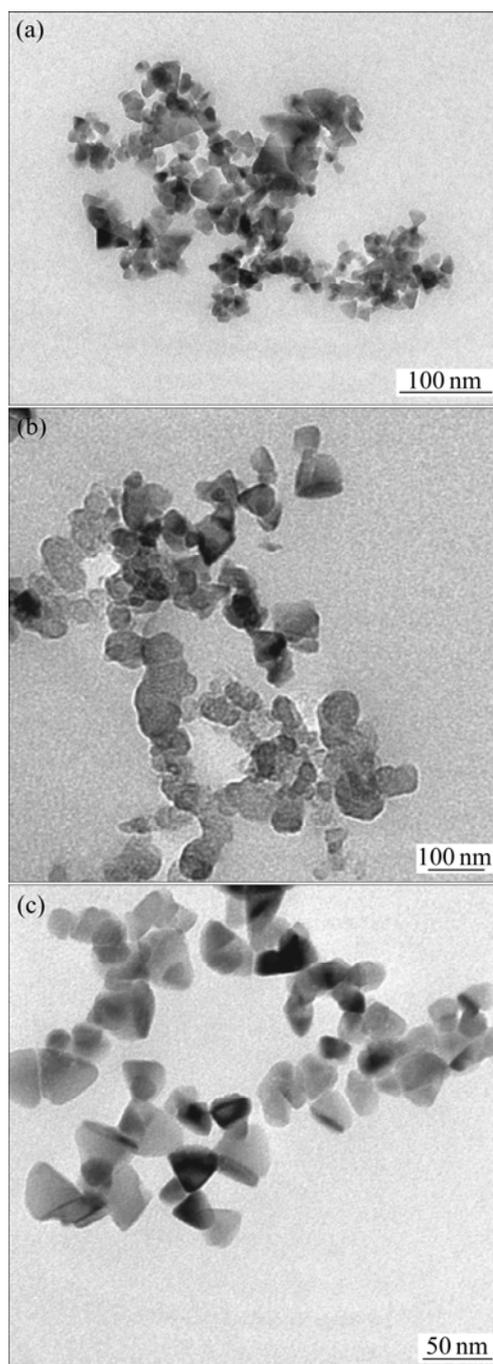


图 3 普通 ZnO 转化成纳米 ZnS 的透射电镜照片

Fig.3 TEM morphologies of nano-ZnS from normal ZnO: (a) Reaction for 0.5 h; (b) Reaction for 1 h; (c) Reaction for 2 h

锥体。本研究中 Na_2S 过量, 且随着反应的进行, 不断有 NaOH 生成, 溶液呈弱碱性, 因而生成的 ZnS 颗粒呈棱柱体形。

2.3 纳米 ZnO 转变成纳米 ZnS 的过程

为了比较, 同样考察了纳米 ZnO 转变成纳米 ZnS 的过程, 如图 4 所示。

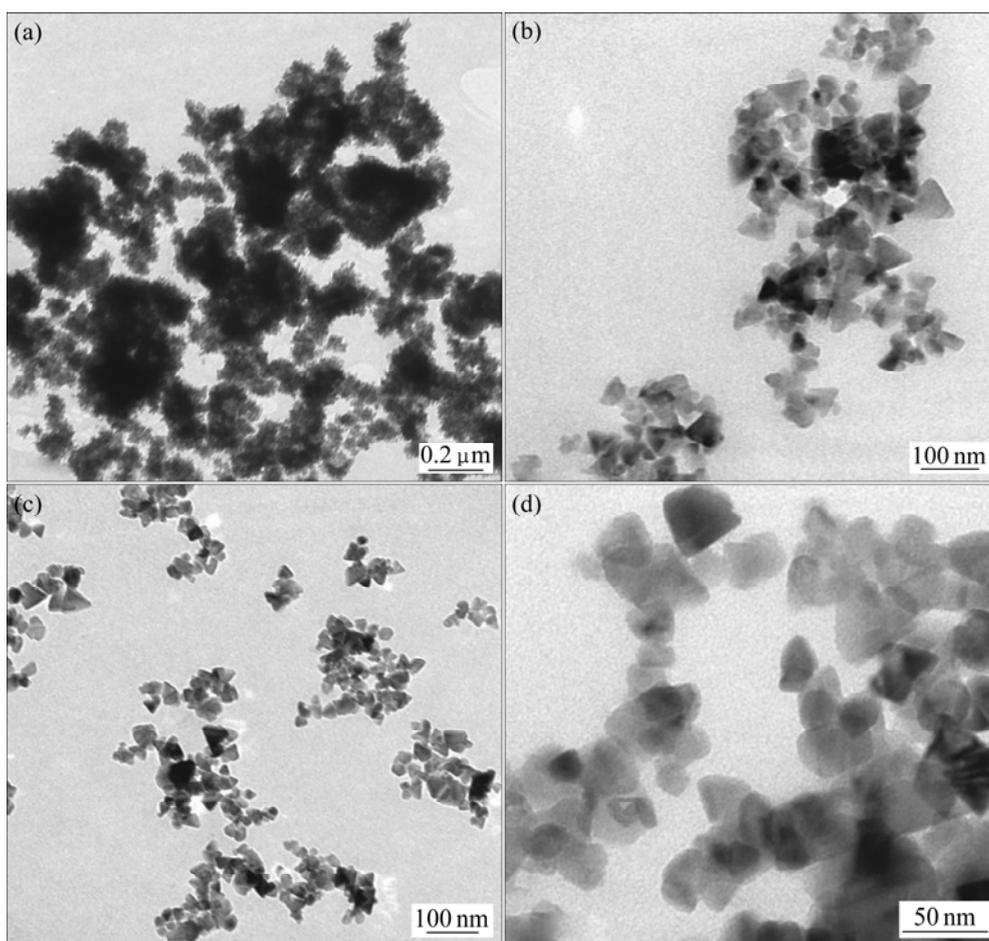


图4 纳米 ZnO 转化成纳米 ZnS 的透射电镜照片

Fig.4 TEM morphologies of nano-ZnS from nano-ZnO: (a) Stirring for 15 min; (b) Reaction for 0.5 h; (c) Reaction for 1 h; (d) Reaction for 2 h

图 4(a)所示为超声波 15 min 后的 TEM 图, 图 4(b)、4(c)、4(d)所示分别为水浴搅拌反应 0.5、1 和 2 h 后的 TEM 图。由图 4(a)可见, 一定强度的超声波能将大颗粒分散成小颗粒。由图 4(b)、4(c)、4(d)可见, 反应进行 0.5 h, 固体颗粒大小分布不均匀, 且颗粒边缘模糊, 即结晶不完全; 进行到 1 h, 颗粒形状开始变得规整, 且颗粒大小分布趋向均匀; 反应进行到 2 h, 单个颗粒边界明显, 颗粒大小均匀且呈现良好的分散性, 最终产物颗粒为棱柱体, 同样遵循碱性条件下 ZnS 晶体的极性生长机制。

2.4 超声波及搅拌对 ZnO 转变成纳米 ZnS 过程的影响

为了考察超声波及磁力搅拌对产物形貌的影响, 采用单因素实验条件法, 固定其它条件, 改变超声波及磁力搅拌的加入条件。

图 5(a)所示为超声波 0.5 h 后的样品的 TEM 图,

图 5(b)和 5(c)所示分别为磁力搅拌 1 h 和 2 h 后的 TEM 图; 图 5(d)所示为没有超声波和搅拌作用静置反应 2 h 后的 TEM 图。图 5(c)中晶体结晶完全, 单个晶体边界清晰、明显, 为大小均匀、分散良好的棱柱体形纳米颗粒; 图 5(d)中晶体结晶性差, 单个晶体边界模糊, 大小分布不均匀, 但是最终形貌还是接近棱柱形纳米颗粒。比较图 5(c)和 5(d)可知, 超声波及搅拌的加入, 能促进晶体结晶性趋于完全, 有利于生成大小均一的纳米 ZnS 颗粒。

3 结论

1) 在相同的实验条件下, 晶体的生长遵循相同的生长机理, 原料的形貌对产物的形貌基本没有影响, 最终产物颗粒均为棱柱体形, 都遵循碱性条件下 ZnS 晶体的极性生长机制。

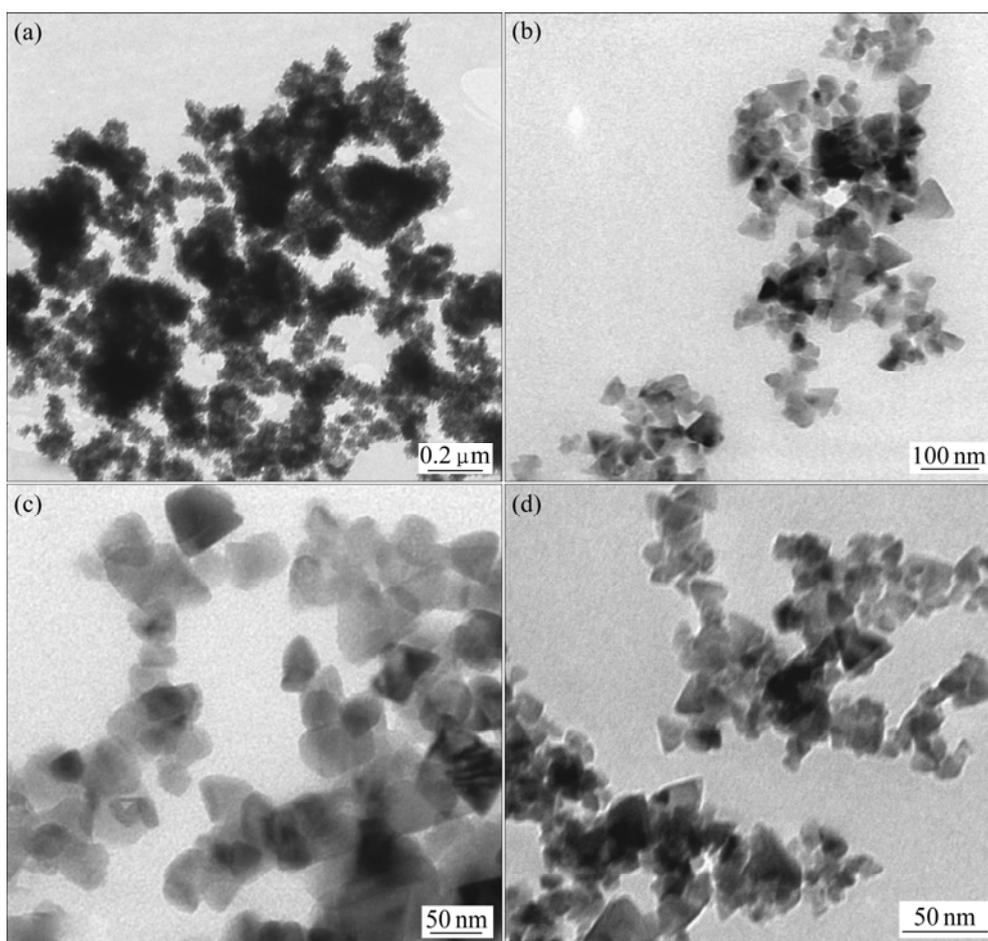


图 5 超声波及搅拌对产物 ZnS 形貌的影响

Fig.5 Effect of ultrasonic and stirring on morphology of ZnS: (a) Ultrasonic treatment for 0.5 h; (b) Stirring for 1 h; (c) Stirring for 2 h; (d) Static reaction for 2 h

2) 超声波及搅拌能促进晶体结晶性趋于完全, 并且无论是采用普通 ZnO 还是纳米 ZnO 作为原料, 在超声波的作用下都可以生成大小均一的纳米 ZnS 颗粒。

REFERENCES

- [1] 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.
- [2] SCHMIDT H M, WELLER H. Quantum size effects in semiconductor crystallites: Calculation of the energy spectrum for the confined exciton[J]. Chemical Physics Letters, 1986, 129: 615-618.
- [3] RAMA K M V, FRIESNER R A. Quantum confinement effects in semiconductor clusters[J]. Journal of Chemical Physics, 1991, 67: 629-632
- [4] 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): 2335-2337.
- [5] 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.
- [6] 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 Inorg Chem, 1999, 15(1): 1-7.
- [7] 赵 康, 刘正堂, 鄢君辉, 郑修麟. CVD 法制备 ZnS 的生长率均匀性研究[J]. 功能材料, 1998, 29(1): 58-60.
ZHAO Kang, LIU Zheng-tang, YAN Jun-hui, ZHENG Xiu-lin. Study on the growth rate uniformity for preparing ZnS by CVD[J]. Journal of Functional Materials, 1998, 29(1): 58-60.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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(S2): 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 李亚玲, 王玉红, 陈建峰, 甄崇礼. 超重力法制备纳米硫化[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.
- [17] 邢德松, 石建新, 庞起, 龚孟濂. 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, GONG Meng-lian. Synthesis of nano-scaled zinc sulfide in Ethanol system and its photoluminescence [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2003, 42(6): 125–127.

(编辑 杨兵)