

文章编号: 1004 - 0609(2003) 04 - 1026 - 05

溶剂热处理对 ZnS 和 CdS 超细粉末结构形貌的影响^①

李启厚¹, 何显达², 陈 松², 艾 侃², 黄伯云¹

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

摘 要: 采用均相沉淀法制备单分散的 ZnS 和 CdS 纳米微粒, 考察了溶剂热处理对 CdS 和 ZnS 粉末结构形貌的影响。结果表明: 采用溶剂热处理, 粉末形状呈现负离子配位多面体生长特征, 闪锌矿型 ZnS 粉末由球形变为双锥状或四面体状, 颗粒上有明显的电子衍射花纹; 闪锌矿型 CdS 晶体粉末主要呈四面体形状, 而纤锌矿型 CdS 晶体粉末则以锥状为主, 并且粉末的晶型随溶剂热处理温度的升高和时间的延长更趋于完整。该工艺能同时进行脱水、除杂和晶化, 具有防止氧化、有机试剂易于回收和能工业化等优点。

关键词: 溶剂热处理; CdS; ZnS; 结构形貌; 超细粉末

中图分类号: TF 123.7

文献标识码: A

对高温成核、低温生长的均匀沉淀工艺, 通过控制工艺条件和反应体系中的阴离子种类虽然能够有效控制 ZnS 和 CdS 粉末结构形貌, 但是反应物的高过饱和度与 ZnS 和 CdS 粉末结构形貌的可控性之间的矛盾限制了其工业化生产的可能性^[1-3]; 并且沉淀粒子在冷冻干燥过程中, 除去的一般是自由水而粒子本身所带的结合水很难除去^[4-6], 这就不可避免导致粉末在包装、运输和储存中会发生团聚甚至结块。基于水热反应机理^[6]和有机溶剂共沸蒸馏^[7]能有效地除去沉淀粒子中所带的结合水这一前人研究结果, 本研究中对较高浓度下得到的 ZnS 和 CdS 粉末进行溶剂热处理, 考察了实验条件下粒子结构形貌的变化。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用的异丙醇、甲苯、Cd(NO₃)₂、TAA(硫代乙酰胺)、PVP(聚乙烯吡咯烷酮)和 HNO₃ 均为分析纯, 所用溶液均为当日配制并经过滤处理, 其中 TAA 及其溶液于室温下避光保存备用; 所用水为去离子水。

1.2 实验方法

前驱体粉末的制备: 采用 72 °C 成核、60 °C 生长的均相沉淀工艺^[1], 将 500 mL 0.3 mol/L 的 TAA

分别与 0.3 mol/L Cd(NO₃)₂ 或 Zn(NO₃)₂ 溶液于室温下混合, 添加分散剂(0.4 g PVP+ 0.6 g 六偏磷酸钠), 超声分散后, 转移到 1.5 L 自制的密闭反应容器中, 在搅拌条件下通入纯度为 99.5% 的氮气 15 min。将已除氧的溶液置于微波炉中加热到 72 °C 后静置 1.5 min, 迅速取出加入冰水混合物进行淬冷, 放到 60 °C 超级恒温水浴中(温度控制精度为 ±0.5 °C), 在 400 r/min 的搅拌条件下陈化 300 min。将溶液用微孔滤膜抽滤, 用去离子水洗涤并用 2% 稀氨水洗去附着的 H₂S。将过滤得到的粉末进行冷冻干燥, 然后将粉末分别进行真空热处理和溶剂热处理。

溶剂热处理: 称取上述粉末, 将其超声分散在 500 mL 异丙醇和 200 mL 甲苯混合溶液中, 所得悬浮液表观浓度为 0.4 mol/L。然后将溶液倒入高压釜中, 加热到一定温度恒温一定时间后, 采用自然卸压法回收异丙醇和甲苯, 即断电后打开卸压阀门让气体缓缓放出, 通过冷凝回收处理。卸压完后即得到干燥粉体。

1.3 分析与测试

用 JEOL - 5600LV 扫描电镜或 H - 800 透射电子显微镜观察粉末形状及粒度分布; 用 H - 800 透射电子显微镜确定其电子衍射结构; 用日本理学 3014Z X 射线衍射仪分析物相组成; 用 5109FTIR 红外光谱仪分析键结构。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59774018)

收稿日期: 2002 - 11 - 25; 修订日期: 2003 - 03 - 03

作者简介: 李启厚(1975 -), 男, 讲师, 博士。

通讯联系人: 李启厚, 博士; 电话: 0731 - 8830478(0), 13077368215; E-mail: shmg6@mail.csu.edu.cn

2 结果与讨论

图 1 所示分别为真空热处理前后 ZnS 粉末的电镜照片和电子衍射照片。从图 1 可以看出: 经 150 °C 真空热处理 24 h, 产物仍为无定形, 并且粉末颗粒之间团聚非常严重。

图 2 所示是对 ZnS 和 CdS 粉末进行溶剂热处理后所得产物的电镜照片。从图 2 可以看出: 经过溶剂热处理后, ZnS 和 CdS 粉末的形貌发生了很大变化, 出现与低浓度下得到的粉体相同的结构形貌特征^[1]。ZnS 粉末颗粒呈双锥状或四面体状, 颗粒上有明显的电子衍射花纹; 而 CdS 粉末这种变化更加显著, 颗粒形状变得不很规则, 表现为锥状或四面体状, 并且不同晶型的 CdS 粉末形状也开始产生差异, 闪锌矿型 CdS 粉末主要呈四面体形状, 纤锌矿型的 CdS 粉末则以锥状为主。

图 3 所示是经过一定温度和时间溶剂热处理后粉末的 X 射线衍射图。从图 3 可以看出: 溶剂热处理温度和时间对 ZnS 粒子的晶型转变有很大影响。当温度低于 120 °C 时, XRD 图表明产物仍基本为无定形。随着溶剂热处理温度的升高和时间的延长, 产物的晶态结构越来越完整, 一些高指数晶面也开

始显露, 各特征峰由以前的宽化和不平滑变得比较尖锐。

从相应的电子衍射图(图 4)上也可以看出各晶面间距明显, 没有出现非晶环和多晶现象, 这表明产物成分单一, 晶体结构趋于完整。由此可见: 溶剂热处理是使粉末晶化的有效手段, 并且具有所需温度不高(150 °C 即可)、有机溶剂易于回收等优点。

对溶剂热处理前后 ZnS 粉末进行红外光谱分析, 结果如图 5 所示。图 5(a) 中, 2 947 和 1 624 cm^{-1} 处的吸收峰对应于吸附在样品中水的 —OH 基团(2 900~3 600 cm^{-1} 处的峰被认为是水的 —OH 基团吸收峰), 930 和 847 cm^{-1} 处的峰为 ZnS 微粒结合 —OH 的振动吸收峰^[9~11], 说明 —Zn 与 —OH 发生了比较强的键合作用。1 402 和 1 013 cm^{-1} 的吸收峰是 NO_3^- 特征吸收峰。从图 5(b) 可知: 经过溶剂热处理后, H_2O 和 NO_3^- 的特征峰消失, 表明溶剂热处理具有明显的脱水和除杂作用; 在 420~460 cm^{-1} 处也看不到对应于 Zn—O 拉伸振动的吸收峰, 表明样品没有或基本上没被氧化为 ZnO, 说明溶剂热处理能有效地防止纳米 ZnS 的氧化; 在 400 至 4 000 cm^{-1} 处基本无吸收峰, 表明该纳米 ZnS 是一种有潜力的红外窗口材料的原料。

由此可见, 经溶剂热处理后, 粉末的结构形貌

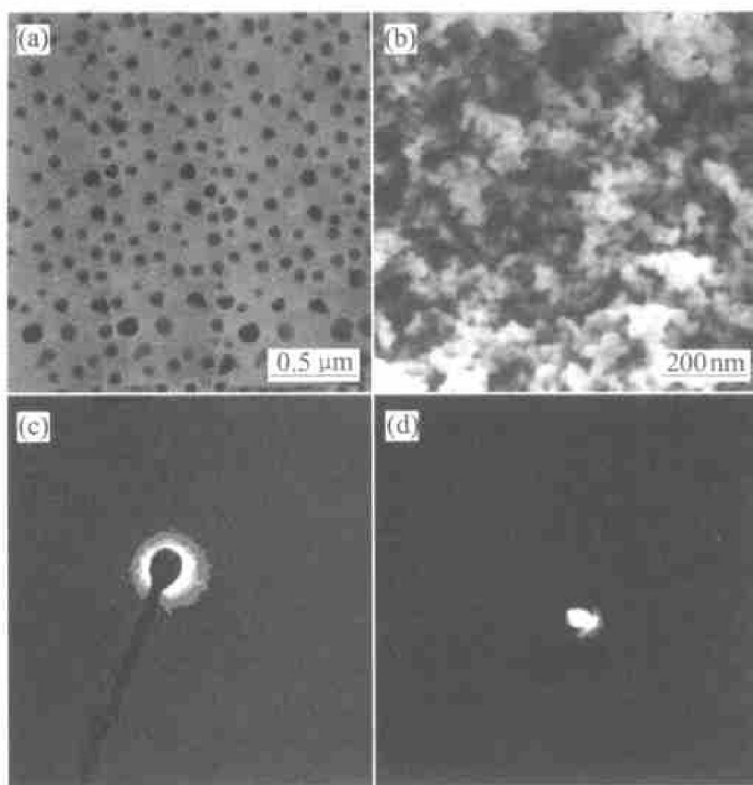


图 1 真空热处理前后 ZnS 粉末电镜照片和电子衍射图

Fig. 1 Micrographs and electron diffraction photos for ZnS powders (a), (c) —Original sample; (b), (d) —Sample by vacuum thermal treatment

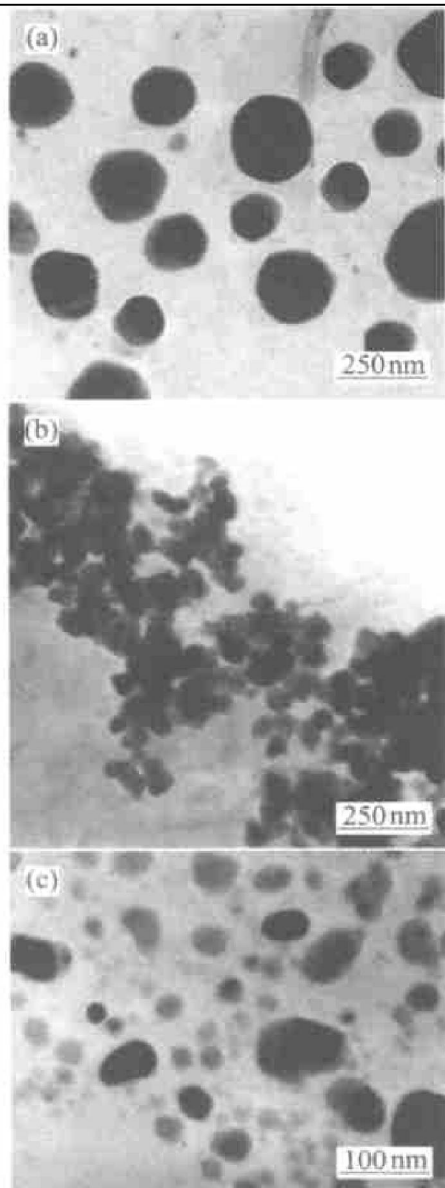


图 2 溶剂热处理后的粉末电镜照片

Fig. 2 Micrographs of powders treated by solvent thermal method at 150 °C for 12 h
(a) —ZnS (blende type); (b) —CdS (blende type);
(c) —CdS (wurtzite type)

特征与负离子配位多面体生长基元理论的解释非常吻合^[12]。这是因为溶剂热体系对晶体生长来说是非受限体系，颗粒生长遵循溶解-再结晶机理^[13]，此时，溶液中的生长基元为 $\text{Zn}(\text{Cd})\text{-S}_4$ 负离子配位四面体及其多元聚合物。在晶体生长过程中，这些生长基元运动到界面上，按照晶体固有的空间点阵结构进入到晶格中，从而表现出相应的形貌特征。

3 结论

采用均相沉淀法制备单分散的 ZnS 和 CdS 纳米微粒，对粉末进行溶剂热处理，粉末形状表现出负离子配位多面体生长特征：闪锌矿型 ZnS 粉末由球

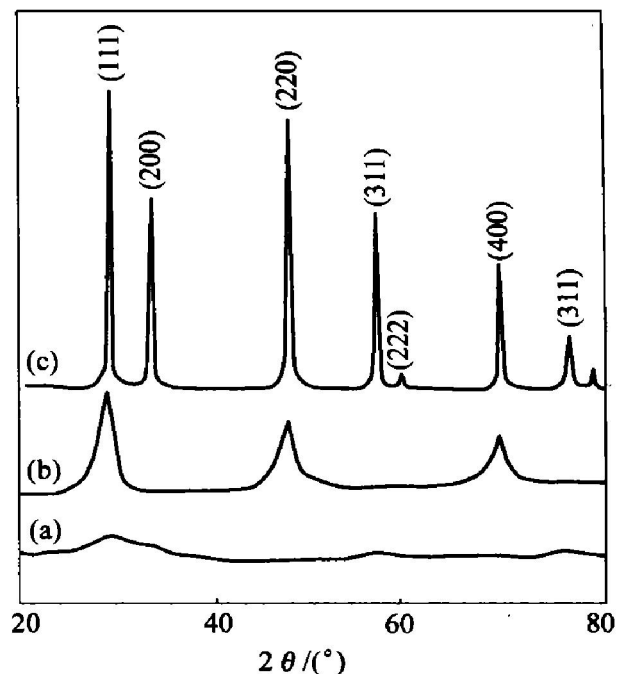


图 3 溶剂热处理温度和时间对 ZnS 晶型的影响

Fig. 3 Effect of solvent thermal treatment temperature and time on crystallinity of ZnS
(a) —120 °C, 12 h; (b) —150 °C, 5 h; (c) —150 °C, 12 h



图 4 经 150 °C, 12 h 溶剂热处理后的 ZnS 晶体电子衍射照片

Fig. 4 Electron diffraction photo of ZnS powder treated by solvent thermal treatment at 150 °C for 12 h

形变为双锥状或四面体状，颗粒上有明显的电子衍射花纹；闪锌矿型 CdS 晶体粉末主要呈四面体形状；而纤锌矿型 CdS 晶体粉末则以锥状为主。在溶剂热体系条件下，溶液中的生长基元为 $\text{Zn}(\text{Cd})\text{-S}_4$ 负离子配位四面体及其多元聚合物。在晶体生长过程中，随溶剂热处理温度的升高和时间的延长，这些生长基元运动到界面上，按照晶体固有的空间点

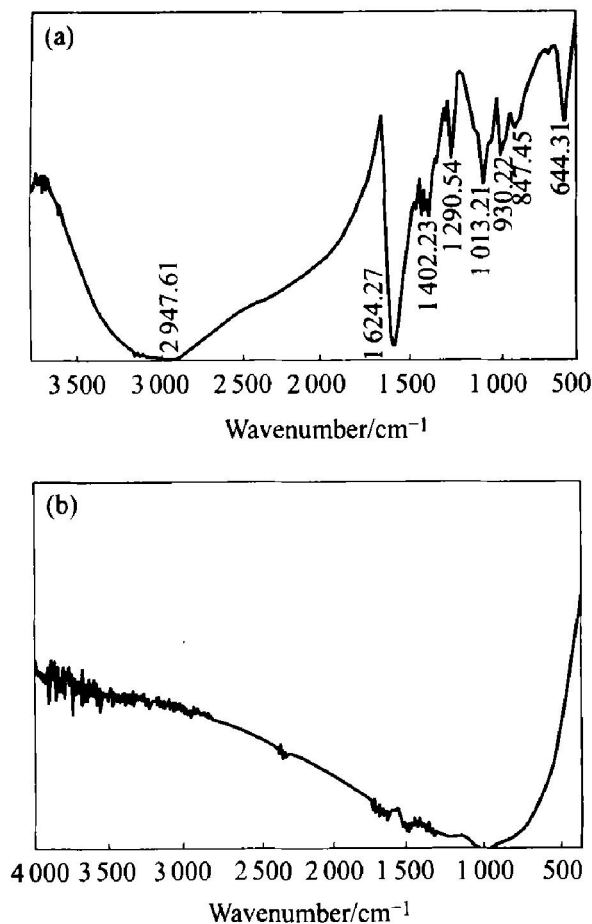


图 5 溶剂热处理前后 ZnS 粉末的红外光谱图

Fig. 5 IR spectra of ZnS powders

(a) —Original sample;
(b) —Sample by solvent thermal treatment

阵结构进入到晶格中, 从而表现出相应的形貌特征。该工艺同时进行脱水、除杂和晶化, 具有防止氧化、有机试剂易于回收和能工业化等优点。

REFERENCES

- [1] 李启厚. 湿化学法制备 ZnS、CdS 纳米粉末结构形貌控制及其组装行为研究[D]. 长沙: 中南大学, 2001.
LI Qi-hou. Study on the structure and morphology control mechanism of ZnS and CdS nanoparticles prepared by hydrochemical method and their assembly effects[D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [2] LIU Zhi-hong, LI Qi-hou, ZHANG Duo-mo. Template effect on morphology and structure of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [J]. J Cent South Univ Technol, 2000(1): 16-19.
- [3] 李启厚, 肖松文, 刘志宏, 等. 湿法化学制粉中粉末结构形貌控制研究进展[J]. 中国粉体技术, 1999, 5(2): 21-24.
LI Qi-hou, XIAO Song-wen, LIU Zhi-hong, et al. Development of powder structure and morphology control in hydrochemical preparation of powder[J]. Chinese Powder Technology, 1999, 5(2): 21-24.
- [4] 严红革, 陈振华, 胡 项, 等. 纳米级金属复合粉末研究的进展[J]. 粉末冶金技术, 2000(1): 42-45.
YAN Hong-ge, CHEN Zhen-hua, HU Xiang, et al. Development of study on nanoparticle metallic composite powders[J]. Powder Metallurgy Technology, 2000(1): 42-45.
- [5] 田春霞. 纳米粉末制备方法综述[J]. 粉末冶金工业, 2001(5): 19-24.
TIAN Chun-xia. Summarization of preparation methods of nanoparticles[J]. Powder Metallurgy Industry, 2001(5): 19-24.
- [6] 赖琼钰, 卢集政, 肖淑兴, 等. 水热氧化法制备 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [J]. 应用化学, 1999, 16(2): 56-59.
LAI Qiong-yue, LU Ji-zheng, XIAO Shu-xing, et al. $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ prepared by hydrothermal oxidation[J]. Application Chemistry, 1999, 16(2): 56-59.
- [7] 胡黎明, 沈 卫. 超细粉末制备技术进展[J]. 化工生产与技术, 1996(4): 1-5.
HU Li-ming, SHEN Wei. Development of preparation technologies of ultrafine powders[J]. Chemical Engineering Manufacture & Technology, 1996(4): 1-5.
- [8] Matijevic E. Preparation and properties of uniform size colloids[J]. Chem Mater, 1993, 5(4): 412-426.
- [9] 王照明. 红外吸收光谱——理论与实践[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995. 72-181.
WANG Zhao-ming. Infrared Adsorption Spectrum——Theory and Practice[M]. Beijing: Arm Industry Press, 1995. 72-181.
- [10] LI Quan, WU Shi-fu, WU Jir-guang. FT-IR study on the hydration of sulfonate in water/AOT/n-heptane micromulsion system[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1998, 15(1): 1-4.
- [11] 仲维卓. 晶体生长[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 72-118.
ZHONG Wei-zuo. Crystal Growth[M]. Beijing: Science Press, 1999. 72-118.
- [12] Mullin J W. Crystallization[M]. Beijing: World Book Press, 2000. 80-97.

Effects of solvent thermal treatment on structures and morphologies of ZnS and CdS ultrafine powders

LI Qi-hou¹, HE Xian-da², CHEN Song², AI Kan², HUANG Bai-yun¹

- (1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
2. College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A novel homogenous precipitation method was developed for the preparation of monodisperse ZnS and CdS ultrafine particles, and the effects of solvent thermal treatment on the structures and morphologies of ZnS and CdS particles were investigated. The results show that the particles character as the growth of anion coordination tetrahedron during solvent thermal treatment, where blend-type ZnS particle is in the shape of double cone or tetrahedron, blend-type CdS appears as the tetrahedron, but wurtzite-type CdS is in the shape of cone. In addition, the particles with the better crystallinity are obtained with the increase of solvent thermal treatment temperature and time. This technology has such advantages as moving water and impurities, protecting CdS from oxidation and easily recycling organic reagent and so on.

Key words: solvent thermal treatment; CdS; ZnS; structure and morphology; ultrafine powders

(编辑 吴家泉)