

单分散 ZnS 及其复合颗粒的制备

郭广生* 刘颖荣 王志华

(北京化工大学, 北京 100029)

唐芳琼

(中国科学院感光所, 北京 100101)

本文以硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2 , 简称 TAA)和醋酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2$)为主要原料,采用均匀沉淀法在水相体系中制备出了球形、分散较好的 ZnS 微粒子。在此基础上采用一种新方法,在 ZnS 表面原位合成 ZnS/Ag 纳米微粒,并研究了其光谱性质。

关键词: ZnS 粒子 均匀沉淀法 复合颗粒
分类号: O614.24

0 引言

随着高科技的发展,人们对材料的要求越来越高,因此纳米材料的研究和材料的复合化无疑将是今后材料研究发展的重点^[1]。由于金属和半导体超细粒子具有尺寸量子化和表面效应等独特性质,采用超细粒子对微粒子进行表面修饰以改进其性质成为目前研究的热点。纳米 ZnS 材料因其具热红外透明性、荧光、磷光等特性^[2],引起了人们的极大兴趣。量子尺寸的纳米颗粒及其掺杂具有独特的光电特性,主要用于传感器和高分辨显示器,但利用其热红外透明性作为颜料掺杂的特殊吸波涂料,却需要有较大粒径的单一颗粒^[3],并利用其表面上的金属纳米层对其颜料进行改性。因此,本文较为详细讨论了在水相中单分散 ZnS 颗粒的合成以及包裹金属纳米粒子 Ag 对其光谱特性的影响。该方法具有合成工艺简单,易于控制,成本低廉等特点,有较强的实用价值。

1 实验部分

本实验所用药品均为化学纯或分析纯,不需进一步提纯,但需要配置新鲜的硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2 , 简称 TAA)以及 NaBH_4 溶液。

1.1 ZnS 颗粒的制备

分别配制 25mL 一定浓度的 TAA 和 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 溶液(TAA 需过滤),移取一定量浓 H_2SO_4 至 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 溶液中调节 pH 值,然后将两溶液于室温下混合转移至 50mL 容量瓶中,室温成核后放入恒温水浴中长大或者混合后立即放入恒温水浴中反应。反应过程中应尽量避免搅动、热对流等因素引起的温度波动,浑浊一定时间后将悬浊液抽滤,用去离子水洗涤并用稀氨水洗去附着的 H_2S 。将过滤得到的固体用去离子水或乙醇洗涤,超声重新分散在液相中。

收稿日期:1999-11-30。收修改稿日期:2000-03-13。

国家自然科学基金资助项目(No. 29881001,29971003)。

* 通讯联系人。

第一作者:郭广生,男,37岁,副教授;研究方向:纳米材料的制备及应用。

1.2 ZnS/Ag 颗粒的制备

将重新分散后的 ZnS 核置于锥形瓶中,加以适当的磁力搅拌,在室温下依次加入 0.1% 的 AgNO_3 溶液和 0.3% 的 NaBH_4 溶液,从而制得含 ZnS/Ag 的黄色透明溶液。

1.3 粒子表征

我们采用透射电镜和扫描电镜对反应过程以及不同反应条件下的 ZnS、ZnS/Ag 颗粒进行了形貌分析、紫外荧光分析以及红外分析。

2 实验结果讨论

2.1 ZnS 颗粒

本研究利用 TEM 跟踪了 ZnS 微细颗粒的形成过程。结果表明:如果温度、时间以及反应物浓度与配比、以及 pH 值等实验参数控制得当,我们可以制备出可控粒径范围为 50nm ~ 3 μm 、形状为均匀分散的球形 ZnS 颗粒。

图 1 为改变反应温度和时间条件时所得的一组粒子的电镜照片,图 1(a) $D = 47.5 \text{ nm}$,形状为接近球形;图 1(b) ZnS 生长为较松散的球形, $D = 76 \text{ nm}$;图 1(c) 生长为较规则的球形,其相应的粒径分布直方图如图 2 所示,该样品的平均粒径为 138nm。

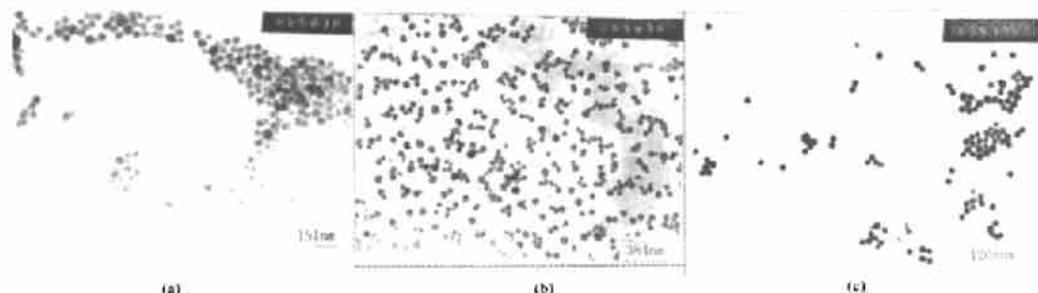


图 1 ZnS 微细颗粒的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photograph of ZnS particles

a: Nucleation is at 25 °C for 13h and particle growth is at 60 °C for 57min

b: Nucleation and particle growth are both at 60 °C for 105min

c: Nucleation and particle growth are both at 80 °C for 33min

从图 1 的一组 TEM 照片可看出:尽管反应温度、时间不同,实验中制得 ZnS 粒子大小均一,形状规则,并具有良好的粒径可控性。大量的实验表明:ZnS 粒子的聚集生长具有非常明显的时间效应与温度效应。因此控制适当的温度及生长时间然后终止反应非常重要。图 3 是 ZnS 粒子的电子衍射照片,从图 3 可以看出 ZnS 粒子具有较好的晶型。为了得到关于 ZnS 粒子的更多信息,我们对样品充分洗涤,干燥后,在 400 ~ 4000 cm^{-1} 作了红外分析(图 4),从红外谱图可看出主要振动峰为 1619.99 cm^{-1} , 1177.97 cm^{-1} , 630.29 cm^{-1} ,对

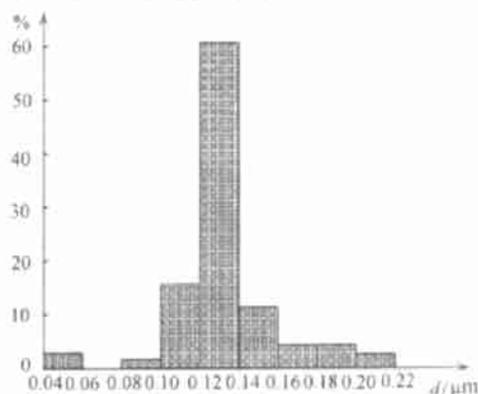


图 2 样品 c 的粒径分布直方图

Fig. 2 Histogram of the particle size distribution for 113 particles of sample c

应主要官能团为 N-H 和 N-C=S 以及 SO_4^{2-} , 这说明反应没有进行完全或洗涤不充分, 但样品在 $420 \sim 460\text{cm}^{-1}$ 无对应于 Zn-O 拉伸振动峰, 表明样品稳定性好, 无氧化现象发生, 除杂质吸收峰外在 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 基本无吸收峰, 表明该 ZnS 微粒子具有热红外透明性, 作为颜料对涂料红外隐身性能不会有负影响, 掺杂和包覆发射率低的金属颗粒有利于研制兼容性能良好宽波段隐身涂料。

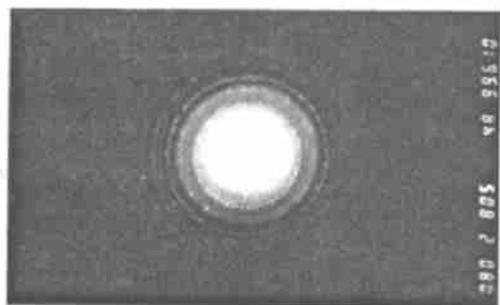


图 3 ZnS 微粒的电子衍射图

Fig. 3 Electron diffraction pattern of ZnS particle

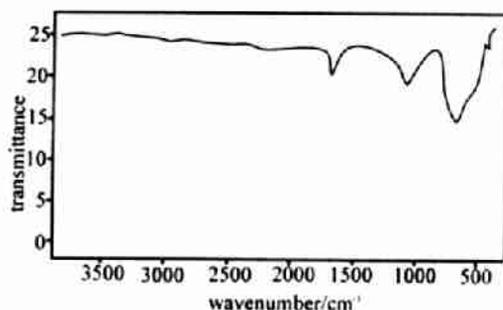


图 4 ZnS 样品的红外谱图

Fig. 4 IR spectrum of ZnS particle

2.2 ZnS/Ag 复合颗粒

通过胶体化学方法制备的纳米颗粒一般都具有过剩电荷, 微粒之间通过电荷间的相互排斥作用避免聚集, 从而具有较好的稳定性。因为 TAA 水解为一个缓慢发生的过程, 电离出的 S^{2-} 几乎均与 Zn^{2+} 反应生成 ZnS 颗粒, 所以在 ZnS 胶体液中, Zn^{2+} 过量, 其颗粒表面因吸附部分 Zn^{2+} 因而带正电荷, 具有较强的排斥作用而稳定, 电镜观察粒子也为单分散。又由于 ZnS 颗粒具有很强的聚集生长效应, 所以欲得到所需粒径的 ZnS 颗粒内核, 必须用稀 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 洗掉附着其上的硫代乙酰胺分子及硫化氢分子以防其在抽滤及放置的过程中进一步长大。然后将其重新分散在乙醇相中, 并加入 AgNO_3 溶液, 搅拌一小时后再加入 3% 的 NaBH_4 使其还原, 一部分交换吸附在 ZnS 上的 Ag^+ 得到还原, 一部分在溶液中进行还原, 还原后的 Ag 纳米颗粒吸附部分负电荷, 由于异电相吸, 再包覆在其表面, 得到 ZnS/Ag 复合颗粒。根据复合前后的电镜结果, 粒子的粒径平均增加 45nm (包覆前的平均粒径 $D_m = 3130\text{nm}$, $D_n = 3176\text{nm}$, 部分电镜照片见图 5)。对复合前后的样品进行荧光分析, 图 6 激发波长为 290nm 时 ZnS 粒子包 Ag 前后的

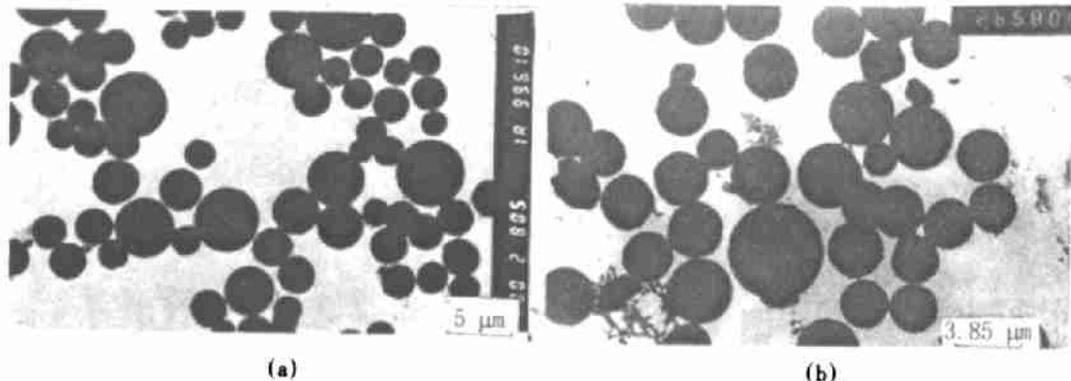


图 5 包 Ag 前后的电镜照片图

Fig. 5 TEM photographs of ZnS, ZnS/Ag

a: ZnS particle b: ZnS/Ag particle

荧光发射谱图。图中 a 曲线为未包 Ag 前的 ZnS 粒子的荧光发射谱图, 发射峰在 350nm, 包 Ag 后, 350nm 的峰被淬灭, 580 nm 处的峰为激发峰的倍峰, 不为荧光发射峰, 所以可看出包裹的复合粒子不再具有荧光发射的性质。荧光的产生归因于微粒表面限域的电子和空穴的有效复合, ZnS-Ag 复合颗粒在相同的波长范围内没有荧光, 这一结果说明 Ag 纳米粒子的存在对 ZnS 微粒的荧光起到很好的猝灭作用, 也说明得到了包覆较好的 ZnS/Ag 粒子。

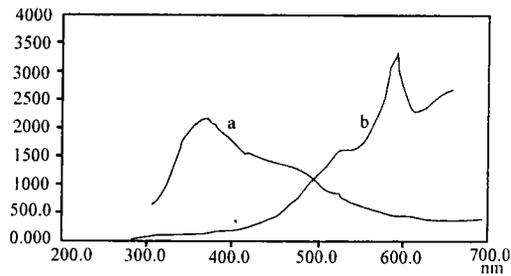


图 6 包 Ag 前后的荧光发射谱图

Fig. 6 Luminescence emission spectra from the ZnS particle and ZnS/Ag particle
a: ZnS particle b: ZnS/Ag particle.

3 结 论

(1) 以 TAA 和 $Zn(Ac)_2$ 为主要原料, 采用均匀沉淀法在水相体系中可制备出球形、分散较好且粒径可控的 ZnS 微粒子。

(2) 以 ZnS 粒子为晶种, 制备出了 ZnS/Ag 复合颗粒, 其粒径平均比 ZnS 粒子增加 45nm。

(3) 该方法具有合成工艺简单, 易于控制, 成本低廉等特点, 且有较强的实用价值。

参 考 文 献

- [1] YAO Lian-Zeng(姚连增) *The basis of Crystal Growth*(晶体生长基础), Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1995, p16~24.
- [2] ZHAO Kang(赵康), LIU Zheng-Tang(刘正堂), YAN Jun-Hun(鄢君辉) *Gongneng Cailiao*(China J. Functional Mater.), 1998, 29(1), 58.
- [3] LI Xin-Hua(李新华), CHEN Lei(陈雷), MENG Xiao-Xiong(孟晓雄) *Hongwai Jishu*(China J. Infrared Tech.), 1994, 16(1), 5.
- [4] Matijevic E., Wilhelmy D. M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1982, 80(3), 563.
- [5] Williams R., Yocom P. N., Stofko F. S. *J. Colloids Interface Sci.*, 1985, 106(2), 326.

Preparation of Monodispersed ZnS、ZnS/Ag Compositing Particles

GUO Guang-Sheng LIU Ying-Rong WANG Zhi-Hua

(*Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

TANG Fang-Qiong

(*Institute of photographic, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

In this paper, The monodispersed ZnS particles were prepared by the hydrolysis of thioacetamide with the method of homogeneous coprecipitation. The resulting particles were spherical. Furthermore, using these ZnS particles as the nucleus, the ZnS/Ag compositing particles were synthesized, and the experiment showed that the diameters of compositing products had more 45nm than that of the ZnS particles.

Keywords: ZnS particle homogeneous coprecipitation ZnS/Ag composite particles