

研究简报

ZnS 准纳米棒的胶棉膜模板合成及其性能研究

刘金库¹ 吴庆生^{*1} 丁亚平²⁽¹⁾ 同济大学化学系, 上海 200092)⁽²⁾ 上海大学化学系, 上海 200436)

关键词: 胶棉 模板 硫化锌 准纳米棒

分类号: O614.24⁺¹ O613.51

0 引言

一维纳米材料的研究是开发纳米器件的基础, 是探索新型材料、构建纳米光电功能器件的重要阶段^[1, 2]。硫化锌是 II-VI 族半导体材料, 禁带宽度达 $368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 具有压电、热电性质以及良好的发光性能^[3, 4]。虽然已有大量关于硫化锌纳米材料制备的报道^[5-18], 但有关纳米棒(线)制备的却不多^[10-18], 而已有的方法需要催化剂或较高温度等复杂条件。因此, 探索简便易行的硫化锌纳米棒(线)合成与制备方法具有重要的科学价值和实际意义。

本文首次利用胶棉(或称火棉胶)人工活性膜模板, 通过与乙二胺的协同作用和仿生合成机制, 成功制备出 ZnS 准纳米棒, 实现了准纳米球向准纳米棒的形貌转化, 结构也由原来的立方相变为六方相。该方法无需复杂的设备和条件, 可一步完成产物的合成, 为无机材料(准)纳米棒的制备提供了一种简易途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 胶棉液 (C. P.), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 乙二胺 (A. R.), 上海标准模具厂 6511 型电动搅拌机, 日本日立 H-800 型透射电子显微镜 (TEM, 操作电压 200kV), 荷兰飞利浦 Pw 1700 型 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{Cu K}\alpha$), Agilent 8453 紫外-

可见光分光光度计 (UV-Vis), Thermo Nicolet Nexus 傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 和 Varian Cary Eclipse 荧光仪。

1.2 实验方法

取表面平整光滑的玻璃片浸没于胶棉液中, 重复提拉 2 次, 自然干燥, 剥离, 得厚度均匀的人工活性膜(厚度约 0.2mm), 备用。

取 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 溶液 20mL (其中加入 0.3mL 无水乙二胺) 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液 20mL, 分置于隔膜组装装置的两侧(图 1), 室温下反应 4d 后, 取人工活性膜两侧分散体系分别进行离心分离, 弃去澄清液, 依次用丙酮、去离子水、乙醇洗涤后合并, 即得产物。

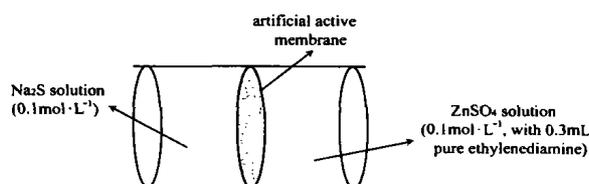


图 1 反应装置简图

Fig. 1 Diagram of the reaction equipment

产物的形貌用透射电子显微镜 (TEM) 进行观察, 结构用 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 进行分析, 光学性质用傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、紫外-可见光分光光度计 (UV-Vis) 和荧光仪进行研究。

收稿日期: 2003-05-15。收修改稿日期: 2003-07-24。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20071025, 20131030) 和上海市科技发展基金资助项目 (No. 0259nm021, 0114nm004)。

* 通讯联系人。E-mail: qswu@mail.tongji.edu.cn

第一作者: 刘金库, 男, 28 岁, 在读博士生; 研究方向: 纳米材料化学和生物无机化学。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

TEM 观察结果显示(图 2), 产物为表面光滑、粗细均匀的准纳米棒, 直径范围在 200 ~ 500nm, 平均长径比为 35。实验得到的部分产物长度可达 14 μm , 长径比达 50, 这种长度大、长径比高的准纳米棒在纳米器件领域具有广阔的应用前景。



图 2 硫化锌准纳米棒的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of ZnS quasi-nanorods

图 3 为产物的 XRD 图谱, 衍射峰从左到右依次对应(100)、(002)、(102)、(110)、(103)、(112)晶面, 对应 ZnS 的六方纤锌矿多晶结构 (JC-PDS 卡 No: 79-2204)。产物的 XRD 图谱同标准图谱相比, 除各衍射峰均出现明显的宽化外, (002) 晶面衍射明显增强, 以至于标准图谱的(100)最强峰在该体系中变为次强峰。这些现象可能是由于产物尺寸较小及晶体的取向生长造成的。

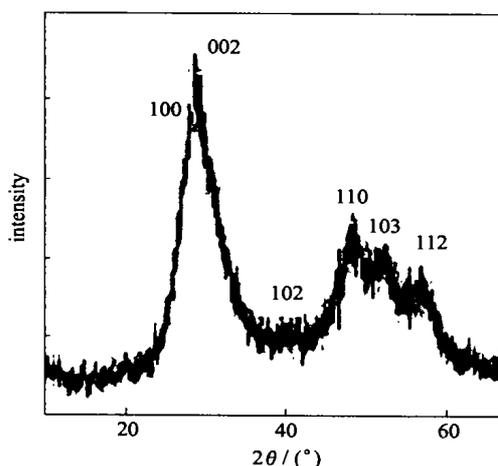


图 3 硫化锌准纳米棒的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of ZnS quasi-nanorods

2.2 条件选择

2.2.1 浓度

分别取不同浓度的 ZnSO_4 溶液和 Na_2S 溶液进行试验, 发现浓度越大, 反应速度越快, 但当溶液浓度超过 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 往往造成模板孔道的阻塞, 影响反应进行, 而当溶液浓度过小时, 合成速度慢, 影响效率, 因此, 本文选择 ZnSO_4 溶液和 Na_2S 溶液浓度均为 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2.2 模板剂

反应溶液中不加入乙二醇时, 产物形貌近球形(图 4), 电子衍射花样(图 4 中的插图)为清晰的多重环, 指标化的结果表明产物为立方闪锌矿多晶结构; X 射线粉末衍射图谱三强峰依次对应 (111)、(220)、(311) 晶面(图 5), 与电子衍射分析结果一致。当溶液中加入乙二醇时, 产物为棒状形貌(图 2), 且为六方纤锌矿多晶结构, 说明乙二醇对于实现

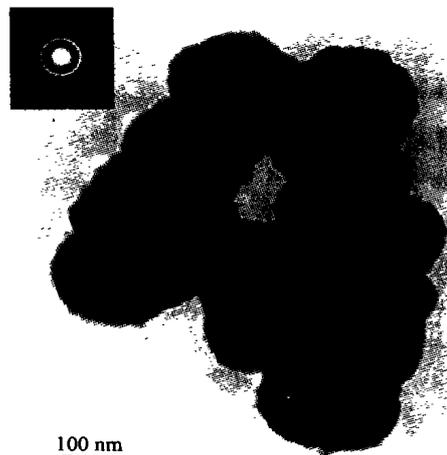


图 4 硫化锌准纳米球的 TEM 图

Fig. 4 TEM image of ZnS quasi-nanospheres

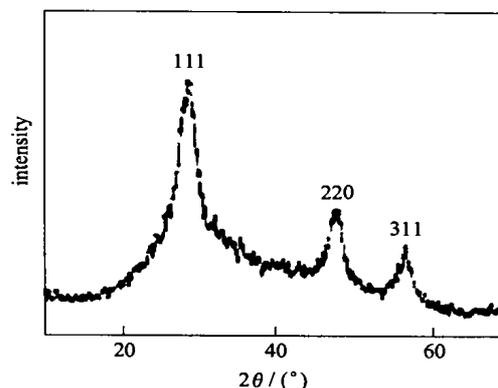


图 5 硫化锌准纳米球的 XRD 图

Fig. 5 XRD pattern of ZnS quasi-nanospheres

晶体的取向生长、得到棒状结构甚至晶型的转变都起到非常重要的作用。然而若不使用人工活性膜,只加入乙二胺,同样得不到硫化锌准纳米棒,说明硫化锌准纳米棒的获得是人工活性膜与乙二胺协同作用的结果。另外,要控制好乙二胺的加入量。如果量太少,达不到成棒效果,如果量过多,则得到短棒产物。本文选择乙二胺在 Zn^{2+} 溶液中的浓度为 1.5% (V/V)。

2.2.3 膜的厚度

人工活性膜上的有效孔径随厚度增加而有所减小。试验发现,人工活性膜的厚度对产物直径的影响不大,说明产物直径并非仅取决于模板孔径的大小,还受膜表面活性基团等因素影响,考虑到膜的机械强度及原料的节省,本文选择的人工活性膜厚度约为 0.2mm。

2.2.4 反应时间

试验发现,若反应时间过短,则反应进行不充分,产物结晶度不好,且准纳米棒的形貌也不完整;而反应时间过长,活性膜往往会破裂。综合形貌及结晶度等因素,本文选择反应时间为 4d。

2.3 光学性质

图 6 为产物的荧光发射光谱图,当激发光波长为 365nm 时,产物在 574nm 处有黄光发射峰,保留了半导体材料的荧光发光特性。图 7 为产物的紫外-可见光谱图,常规材料的最大吸收峰应在 350nm 处,而产物却在 308nm 处产生最大吸收,“蓝移”了 42nm。计算此时的能带间隙约为 $400kJ \cdot mol^{-1}$,这是由于产物达到了纳米量级,量子尺寸效应导致能带间隙的加宽所致^[19]。另外,吸收峰还出现了较明显的宽化现象,这是材料尺寸纳米化的特征,也可能

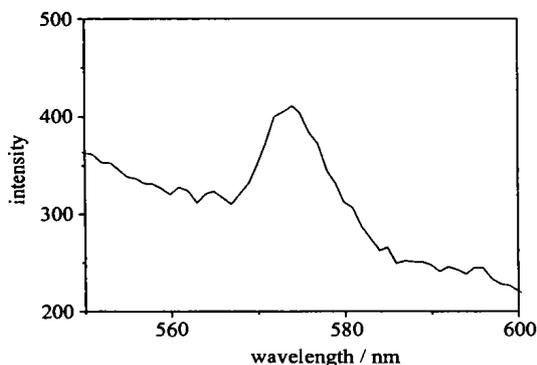


图 6 硫化锌准纳米棒的荧光光谱图

Fig. 6 Fluorescent spectrum of ZnS quasi-nanorods

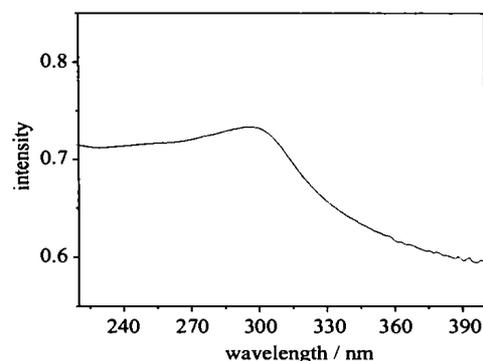


图 7 硫化锌准纳米棒的紫外-可见光谱图

Fig. 7 UV-Vis spectrum of ZnS quasi-nanorods

有产物尺寸分布较宽、晶格畸变程度不一致等因素的影响^[19]。

从产物的红外吸收光谱图(图 8a)可以看出,除 $3420cm^{-1}$ 处有样品吸水造成的羟基峰外,硫化锌准纳米棒在 $400 \sim 4000cm^{-1}$ 范围内基本无吸收,即具有在整个红外区域内的较好红外透过性。利用这一特性,结合硫化锌熔点较高的特点,可用于微型光激发二极管、大功率红外激光器窗口、微型红外探测仪等^[5]。

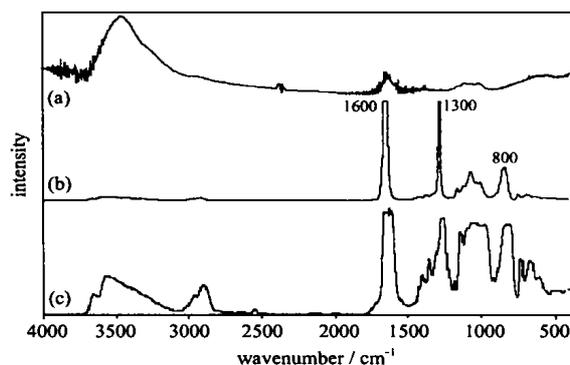


图 8 硫化锌准纳米棒及活性膜的红外光谱图

Fig. 8 IR spectra of ZnS quasi-nanorods and active membranes

(a) ZnS quasi-nanorods, (b) active membrane,

(c) active membrane with products

2.4 机理初探

人工活性膜上的极性基团与 Zn^{2+} 离子形成配位键后,其化学环境变化造成红外光谱发生诸如峰位移、出现新峰、原有峰减弱或加强等变化。因此,用红外光谱能够对 ZnS 的合成机理分析起到一定的支持作用。人工活性膜的主要成分为三硝基纤维酯,从红外吸收光谱图分析可知(图 8b, $1600cm^{-1}$ 、

1300 cm^{-1} 、800 cm^{-1} 吸收谱带分别对应 $-\text{NO}_2$ 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动), 膜上分布着大量的活性硝基, 在产物制备过程中(即膜上有产物时), 硝基的吸收谱带明显加强和宽化(图 8c), 说明硝基($-\text{NO}_2$)所处的化学环境发生了变化。另外, 将未用过的活性膜浸泡在 Zn^{2+} 溶液中, 发现 Zn^{2+} 浓度有明显的减少, 这也说明了活性膜上的硝基($-\text{NO}_2$)能够与 Zn^{2+} 发生作用。推测产物形成机理可能是: 溶液中的 Zn^{2+} 离子与乙二胺形成 $[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$ 配离子, 进入模板孔道后, 模板上的硝基($-\text{NO}_2$)会与乙二胺争夺 Zn^{2+} 离子的结合位置, 造成硝基($-\text{NO}_2$)取代部分乙二胺, 从而得到两种配位基团混配的配离子。该配离子被模板上的硝基($-\text{NO}_2$)固定在孔道中, S^{2-} 离子只能从正面或背后进攻, 因此, ZnS 晶体将沿着垂直于配离子平面的方向取向生长。另外, 可能由于乙二胺的加入, 产物成为六方纤锌矿结构, 而不是原来的立方闪锌矿结构。立方闪锌矿晶体由立方方面心格子构成, 其面网密度按 (111)、(100)、(110)、(311)、(331)、(210)……晶面顺序递减, (111) 晶面会优先发育^[20], 由于活性模板与乙二胺的协同配位作用和模板控制作用, 加强了这种趋势, 造成晶体的取向生长, 使晶体由立方闪锌矿晶系向六方纤锌矿晶系转化, 最终得到六方结构的准纳米棒。

3 结 论

本文在常温常压下, 通过胶棉活性膜与乙二胺的协同作用, 成功制得了长度大、长径比高的六方晶相硫化锌准纳米棒。产物具有良好的光学性能, 并表现出明显的量子尺寸效应。该方法不仅可以制备硫化锌准纳米棒, 同时也为其它无机非金属(准)纳米棒的合成提供了一种新的思路。

参 考 文 献

- [1] Banin U., Cao Y. W., Katz D., Millo O. *Nature*, **1999**, **400**, 542.
- [2] Shihai Kan, Taleb Mokari, Eli Rothenberg, Uri Banin *Nature Materials*, **2003**, **2**(3), 155.
- [3] SHU Lei(舒 磊), YU Shu-Hong(俞书宏), QIAN Yi-Tai(钱逸泰) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(1), 1.
- [4] Wu Q. S., Zheng N. W., Li Y. D., Ding Y. P. *Journal of Membrane Science*, **2000**, **172**, 199.
- [5] KUANG Han-Mao(匡汉茂), DENG Zhao-Xiang(邓兆祥), LI Chun-Hui(李春辉), SUN Xiao-Ming(孙晓明), LI Ya-Dong(李亚栋) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(2), 133.
- [6] Wu Q. S., Zheng N. W., Ding Y. P., Li Y. D. *Inorganic Chemistry Communications*, **2002**, **5**, 671.
- [7] Wang H., Zhang J. R., Zhu J. J. *Journal of Crystal Growth*, **2002**, **246**(1~2), 161.
- [8] Yang P., LU M., XU D., Yuan D., Zhou G. *Appl. Phys. A*, **2001**, **73**, 455.
- [9] Sánchez-López J. C., Justo A., Fernández A. *Langmuir*, **1999**, **15**, 7822.
- [10] Xu J., Li Y. D. *Journal of Colloid & Interface Science*, **2003**, **259**(2), 275.
- [11] Zhang D. B., Qi L. M., Cheng H. M., Ma J. M. *Journal of Colloid & Interface Science*, **2002**, **246**(2), 413.
- [12] Lan C., Hong K. Q., Wang W. Z., Wang G. H. *Solid State Communications*, **2003**, **125**, 455.
- [13] Wang Y. W., Zhang L. D., Liang C. H., Wang G. Z., Peng X. S. *Chemical Physics Letters*, **2002**, **357**(3/4), 314.
- [14] Deng Z. X., Wang C., Sun X. M., Li Y. D. *Inorganic Chemistry*, **2002**, **41**(4), 869.
- [15] Qiao Z. P., Xie G., Tao J., Nie Z. Y., Lin Y. Z., Chen X. M. *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, **166**(1), 49.
- [16] Duan X., Lieber C. M. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**(4), 298.
- [17] Li Y., Wan J., Gu Z. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*, **1999**, **37**, 193.
- [18] LI Yan(李 彦), ZHANG Qing-Ming(张庆敏), HUANG Fu-Zhi(黄福志), WAN Jing-Hua(万景华), GU Zhen-Nan(顾镇南) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(1), 79.
- [19] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美) *Nanomaterial and Nanostructure(纳米材料和纳米结构)*, Beijing: Science Press, **2002**, p305~306.
- [20] ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), HUA Shu-Kun(华素坤) *Crystal Growth Morphology(晶体形态生长学)*, Beijing: Science Press, **1999**, p14~15.

Synthesis and Properties of ZnS Quasi-nanorods by Celloidin Membrane Template

LIU Jin-Ku¹ WU Qing-Sheng^{*·1} DING Ya-Ping²

(¹ Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

(² Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436)

ZnS Quasi-nanorods were successfully synthesized with artificial active membrane of celloidin as template by the cooperating effect of artificial active membrane and ethylenediamine. The results indicated that ZnS quasi-nanorods, which had a hexangular wurtzite structure, could be formed at room temperature with $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 which added suitable template reagent ethylenediamine and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S as reactants. The particles' diameter was from 200nm to 500nm, and the average length was about $12 \mu\text{m}$. The photics property study showed that the product reserved the properties of IR permeation and fluorescent luminescence in bulk materials, and the UV-Vis spectrum showed that the furthest absorption peak was at 308nm having 42nm' s blue-shift comparing to ZnS bulk material, which indicated that the particles had obvious quantum size effect.

Keywords: celloidin template zinc sulfide quasi-nanorods