

沉淀溶解法制备纳米硫化锌

郝伟 孙中溪*

(济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 以烷基黄原酸锌和硫化钠分别为锌源和硫源, 采用烷基黄原酸锌沉淀溶解法制备了粒度可调、粒径分布比较窄的面心硫化锌纳米粒子, 利用比表面积(BET)测定、透射电镜(TEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等方法对合成的硫化锌纳米粒子进行了表征。结果表明随着烷基黄原酸锌链长的增长, 通过添加硫化钠而生成的硫化锌纳米粒子的粒径逐渐减小。本文还对沉淀溶解法制备纳米硫化锌的溶液化学反应机理进行了探讨。

关键词: 沉淀溶解法; 烷基黄原酸锌; 纳米硫化锌

中图分类号: O614.24

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0461-05

Synthesis of Zinc Sulfide Nanoparticles by Precipitate Dissolution

HAO Wei SUN Zhong-Xi*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022)

Abstract: Zinc sulfide nanoparticles with different sizes were synthesized by a unique precipitate dissolution method using zinc alkyl xanthate and sodium sulfide as zinc and sulfur sources, respectively. The samples synthesized were characterized by low temperature nitrogen adsorption and desorption, Transmission Electron Microscope (TEM), powder X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) techniques. The results indicate that the particle size of the samples decreases with alkyl chain length of zinc xanthate. The solution chemistry mechanism of the zinc sulfide nanoparticles formation was also discussed.

Key words: precipitate dissolution method; alkyl zinc xanthate; zinc sulfide nanoparticles

由于纳米硫化锌材料具有非线性光学性质、发光特性、量子尺寸效应及其它重要的物理化学性质, 其研究一直受到广泛重视^[1,2]。纳米硫化锌材料在电学、磁学、光学、力学、催化等领域呈现出许多优异的性能, 而这些优异的性能很大程度上取决于硫化锌纳米粒子的粒径大小, 制备粒径不同、分布较窄的硫化锌纳米粒子成为纳米无机材料化学的前沿研究课题^[3-8]。已报导的硫化锌纳米粒子制备方法有直接反应法、固相反应法^[9]、气/液相沉淀反应法、均相/非均相沉淀法^[10]、(溶剂)热法^[11]、热解法^[12]、气/固相转化法^[13]等, 但用这些方法制备粒径分布较窄的硫化锌纳米粒子有很大难度, 因此制备粒径可调、分布较窄的纳米硫化锌仍然是材料化学研究人员所面临的挑

战。硫化锌是一种难溶沉淀, 通过采用较之易溶沉淀的溶解来控制生成硫化锌的粒度应是一种可行的方法, 然而尚未见到文献报道。本工作利用硫化锌与烷基黄原酸锌溶解度积的不同, 用烷基黄原酸锌沉淀为锌源制备硫化锌纳米粒子。烷基黄原酸锌是一种比硫化锌易溶解的沉淀物, 以其为锌源通过添加硫化钠来制备硫化锌纳米粒子, 可通过烷基黄原酸锌的溶解而缓释锌离子来控制反应物浓度, 进而达到控制生成物粒度的目的。利用比表面积(BET)测定、透射电镜(TEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)等方法的表征结果表明用这一全新的方法制备的硫化锌纳米粒子粒径分布比较窄, 由于烷基链长短不同造成的空间效应影响, 制备得到的硫化锌纳米粒子颗粒随着

收稿日期: 2006-11-13。收修改稿日期: 2007-01-19。

济南大学博士科研启动基金(No.B0400)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chm_sunzx@ujn.edu.cn

第一作者: 郝伟, 男, 25岁, 硕士研究生; 研究方向: 硫化物纳米材料。

烷基链的增长,粒径不断减小。本文还对沉淀溶解法制备硫化锌的溶液化学反应机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙基黄原酸钾,上海化学试剂公司,分析纯;丁基黄原酸钾,北京化工厂,分析纯;氢氧化钾,天津市北方化玻购销中心,分析纯;正辛醇,二硫化碳,天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯;无水乙醇,石油醚,丙酮,天津市申泰化学试剂有限公司,分析纯;硝酸锌,天津市大茂试剂厂,分析纯;硫化钠,北京益利精细化学品厂,分析纯。所用水为去离子水,辛基黄原酸钾按照文献^[14]合成,烷基黄原酸锌按照文献^[15]合成。

采用美国 Quantachrome 公司的 NOVA2000e 全自动快速比表面积和孔径分布仪(N_2)系统测定硫化锌的比表面积。NOVA2000e 是由计算机控制的全自动分析仪器,样品池的温度为液氮的温度(77 K),采用 BET(Brunauer-Emmer-Teller)方法计算硫化锌的比表面积。

JEM-100CXII 型透射电镜(加速电压 100 kV)观察硫化锌颗粒的微观结构,X 射线衍射仪(D/MAX- γ A 型,Cu $K\alpha$, $\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$,靶电压 40 kV,电流 50 mA,扫描速率 $2.4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$),确立颗粒的晶体结构,FTS-165 型红外光谱仪对颗粒的结构进行分析。晶粒的大小由谢乐公式(Scherrer)进行估算。溶液组分的分布通过计算机软件 MEDUSA^[16]来获得,相应的平衡常数取自 MEDUSA 数据库和有关文献^[17,18]。

1.2 制备

1.2.1 辛基黄原酸钾的制备

称取 0.1 mol 氢氧化钾(研磨成粉状)于 250 mL 烧杯中,再加入 0.11 mol 正辛醇,室温搅拌 2 h 后,搅拌加入 0.12 mol 二硫化碳,有淡黄色沉淀生成即辛基黄原酸钾,加入 100 mL 石油醚搅拌 30 min。用

布氏漏斗抽滤,烘干后再用石油醚洗涤,如此反复 3 次,即得较纯辛基黄原酸钾。

1.2.2 辛基黄原酸钾的提纯

称取 0.01 mol 辛基黄原酸钾溶于 10 mL 丙酮中充分搅拌,然后用滤纸过滤,于滤液中加入 50 mL 石油醚搅拌 30 min,静置使其重结晶,有淡黄色沉淀。过滤烘干,如此重复 2 次便可得纯度 95% 以上的辛基黄原酸钾。

1.2.3 烷基黄原酸锌的制备

分别称取 0.1 mol 的乙基黄原酸钾、丁基黄原酸钾、辛基黄原酸钾溶于 20 mL 去离子水中,将烷基黄原酸钾溶液转移到 250 mL 烧杯中,搅拌中缓慢滴加 $1.2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸锌溶液 100 mL,有白色沉淀生成,充分搅拌 30 min,抽滤后滤渣转移到烧杯中,加入 50 mL 乙醇与去离子水(1:3)的溶液搅拌 30 min。抽滤,如此重复 3 次即得较为纯净的烷基黄原酸锌。

1.2.4 硫化锌的制备

称取 0.015 mol 烷基黄原酸锌,置于 500 mL 烧杯中,加入 20 mL 无水乙醇,在搅拌条件下,缓慢加入 $0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液,滴定速率 $5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,加入 Na_2S 总量与烷基黄原酸锌物质的量的比为 1.1:1,使 S^{2-} 离子稍微过量,滴定完毕后,离心分离,得硫化锌纳米粒子。无水乙醇洗涤 3 次后,去离子水洗涤 2 次,即可得到较为纯净的硫化锌纳米粒子。

2 结果与讨论

2.1 硫化锌的比表面积(BET)测定

在相同条件下制备得到硫化锌的比表面积测定结果如表 1 所示。从结果中可以看到,随着烷基黄原酸锌链长的增长,制备得到的硫化锌粒子的比表面积也在增加,假定制备得到的粒子为球形,由公式 $S=6/\rho d$ ^[19],其中 $\rho(\text{ZnS})=4.09\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 计算不同烷基链长黄原酸锌制备得到的硫化锌的粒径大小。

表 1 以不同烷基黄原酸锌为锌源制备得到的纳米硫化锌的比表面积测定结果

Table 1 BET surface area of ZnS nanoparticles obtained from different zinc xanthates

Source of zinc	Zinc ethylxanthate	Zinc butyl xanthate	Zinc octylxanthates
Surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	119.45	177.95	211
Diameter / nm	12.3	8.3	6.9

2.2 硫化锌的 TEM 图

由乙基黄原酸锌(A)、丁基黄原酸锌(B)、辛基黄原酸锌(C)作为锌源制备得到的硫化锌纳米粒子的

TEM 照片如图 1 所示。

利用超声波将纳米硫化锌粒子均匀分散在乙醇中,然后把分散液滴加在铜网上形成膜,在加速电压

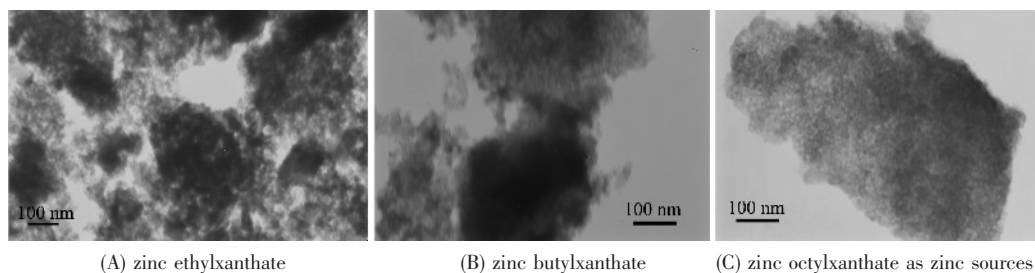


图1 不同烷基黄原酸锌制备硫化锌 TEM 图

Fig.1 TEM images of synthesized ZnS samples

100 kV 和不同放大倍数下观察硫化锌纳米粒子的大小和形态。

在电镜照片中,尽管合成的纳米硫化锌粒子呈聚集状态,但大致可以看出利用不同烷基链长的黄原酸锌制备的硫化锌粒径分布比较窄,而且随着烷基链长的增长,纳米硫化锌粒子的粒径减小,这与比表面测定结果相一致。

2.3 硫化锌的 XRD 表征

纳米硫化锌颗粒的粉末 X 射线衍射图如图 2 所示,A,B,C 分别为以乙基黄原酸锌,丁基黄原酸锌,辛基黄原酸锌为锌源合成的硫化锌粉末的 X 射线衍射图。从图中可看出合成产物都是结构为硫化锌的纳米粒子,只是衍射峰高和半峰宽不同,说明了硫化锌纳米粒子的粒径不同。

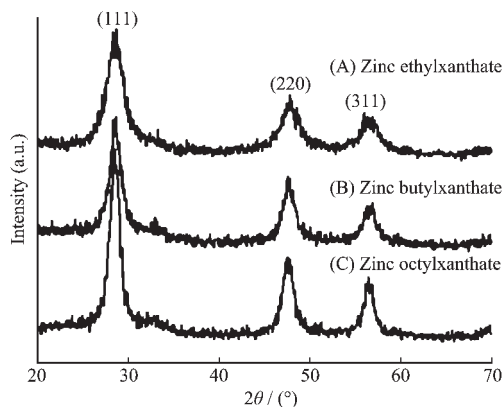


图2 不同烷基黄原酸锌制备硫化锌纳米粒子的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of ZnS nanoparticles obtained from different zinc xanthates

尖锐的衍射峰标志着样品晶化良好,衍射峰有展宽现象预示着晶粒细化,对照标准卡片(JCPDS No.77-2100),各衍射峰都可在 77-2100 面心硫化锌卡片中检索到,并且没有散杂峰,各衍射峰对应于面心硫化锌结构的晶面(111),(220),(311)。根据 Scherrer 公式计算得出由乙基黄原酸锌制备的纳米

硫化锌的粒径为 10.6 nm(111),丁基黄原酸锌制备的纳米硫化锌的粒径为 9.74 nm(311),辛基黄原酸锌制备的纳米硫化锌的粒径为 7.99 nm(111)。

2.4 黄原酸锌和硫化锌的 FTIR 表征

由图 3 可以看出,反应物和产物的红外光谱有明显不同。黄原酸锌的红外光谱中 $1000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰,为黄原酸锌的特征吸收峰, 2970 、 2860 cm^{-1} 分别为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动吸收峰。经过反应后,在硫化锌的红外谱图中,黄原酸锌的特征吸收峰消失,在 1300 cm^{-1} 的吸收峰可能为硫化锌表面过量硫及其氧化产物所致, 3500 cm^{-1} 的吸收峰为硫化锌表面吸附水中的 $-\text{OH}$ 基团所致。在 $420\sim 460\text{ cm}^{-1}$ 处无明显的 Zn-O 拉伸振动的吸收峰,表明样品中共存的 ZnO 含量相当少。在整个反应过程中基本没有 ZnO 生成,烷基黄原酸锌都生成了硫化锌纳米粒子。

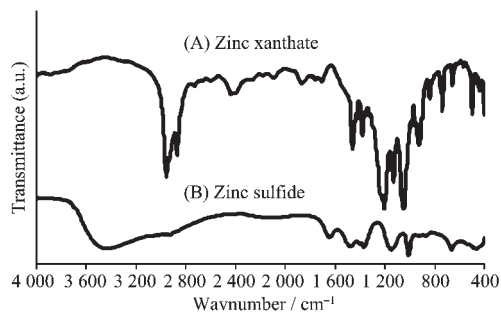


图3 黄原酸锌(A)和硫化锌(B)的红外谱图

Fig.3 IR spectra of samples

2.5 烷基黄原酸锌的溶解机理

当有硫化钠存在时,烷基黄原酸锌的溶解和硫化锌的生成同时发生,这是由于硫化锌的溶解度积要比烷基黄原酸锌的溶解度积小得多。在烷基黄原酸锌向硫化锌转换过程中,体系中存在一系列复杂的溶液化学反应,包括硫离子、锌离子和黄原酸盐的溶液化学反应,锌离子和黄原酸盐的沉淀反应,锌离子和硫离子的沉淀反应等,有关的化学反应及其平

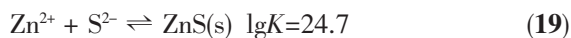
平衡常数列于表 2。

表 2 $\text{Zn}^{2+}\text{-S}^{2-}\text{-X-H}_2\text{O}$ 体系中相关的配合和沉淀反应及其平衡常数^[16-18]

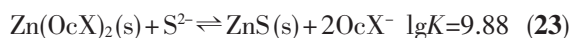
Table 2 Relevant solution chemical complexation and precipitation reactions and corresponding equilibrium constants in $\text{Zn}^{2+}\text{-S}^{2-}\text{-X-H}_2\text{O}$ system

Solution reaction	$\lg K$	
$\text{H}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	6.99	(1)
$\text{H}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S(g)}$	7.99	(2)
$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	19.0	(3)
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	14.00	(4)
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{HS})_2$	12.82	(5)
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{HS})_3^-$	16.1	(6)
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{HS})_4^{2-}$	14.64	(7)
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Zn}(\text{OH})_2$	-16.4	(8)
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Zn}(\text{OH})_3^-$	-28.2	(9)
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	-41.3	(10)
$2\text{Zn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{H}^+ + \text{Zn}_2(\text{OH})_6^{2+}$	-54.3	(11)
$2\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Zn}_2\text{OH}^{3+}$	-9.0	(12)
$4\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{Zn}_4(\text{OH})_4^{4+}$	-27.0	(13)
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ZnOH}^+$	-7.5	(14)
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ZnS}(\text{HS})^-$	6.84	(15)
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ZnS}(\text{HS})_2^{2-}$	6.15	(16)
Precipitation reaction		
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$	-12.45	(17)
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{ZnO}(\text{s})$	-11.2	(18)
$\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnS}(\text{s})$	24.7	(19)
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{EX}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{EX})_2(\text{s})$	8.2	(20)
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{BX}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{BX})_2(\text{s})$	10.3	(21)
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OcX}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OcX})_2(\text{s})$	15.82	(22)

最终生成的反应产物是以上化学反应互相竞争的结果。以辛基黄原酸锌为例,其溶解可以表达为反应式(22)和(19)的加合反应,即:



(22)+(19)给出式(23)如下:



这一反应的生成自由能 ΔG 为:

$$\Delta G = -2.303RT \lg K = -56.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (24)$$

可见,当硫化钠存在时,辛基黄原酸锌的溶解和硫化锌的生成具有很强的化学驱动力。图 4 为辛基黄原酸锌溶解和硫化锌生成过程的组分分布图,可以看出,随着 S^{2-} 的增加,辛基黄原酸锌逐渐溶解,不断有硫化锌生成,最终辛基黄原酸锌沉淀完全分解,

生成了硫化锌沉淀。

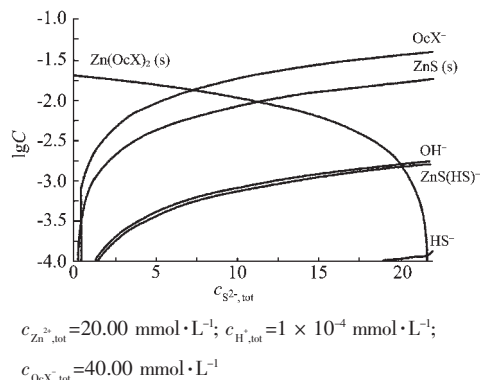


图 4 $\text{Zn}^{2+}\text{-S}^{2-}\text{-X-H}_2\text{O}$ 体系中物质组分分布与硫化钠浓度的关系

Fig.4 Species distribution in $\text{Zn}^{2+}\text{-S}^{2-}\text{-X-H}_2\text{O}$ system as a function of sulfide concentration

当以比辛基黄原酸锌更易溶解的乙基和丁基黄原酸锌为锌源时,与反应式(23)类似的烷基黄原酸锌的溶解反应就更容易进行。图 5 是烷基黄原酸锌沉淀溶解法制备纳米硫化锌过程的示意图。

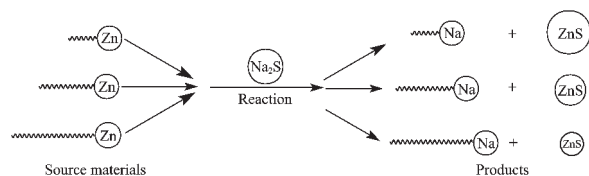


图 5 烷基黄原酸锌沉淀溶解法制备纳米硫化锌过程的示意图

Fig.5 Schematic diagram of zinc xanthate as the zinc source to synthesize zinc sulfide nanoparticles

由烷基黄原酸锌沉淀溶解法合成的纳米硫化锌粒度随烷基链长增长而减小的事实表明控制烷基链长可以达到控制纳米硫化锌粒度的目的。这可能一是由于烷基黄原酸锌的溶解度随链长的增长而降低,在硫化锌生成过程中起到了缓释锌离子的作用,二是由于较长的碳链的空间立体效应阻碍了硫化锌粒子间的缩聚作用,从而限制了硫化锌纳米粒子晶体的进一步生长。

3 结 论

通过沉淀溶解法制备了硫化锌纳米粒子。BET 比表面积、TEM、XRD 和 FTIR 结果表明:烷基黄原酸锌沉淀溶解法是制备粒度可调纳米硫化锌的有效方法,由此法制备的硫化锌纳米粒子,粒径分布较窄,而且粒径随着烷基黄原酸锌烷基链的增长而逐渐减小。

参考文献:

- [1] Nomura T, Kousaka Y, Alonso M, et al. *J. Colloid and Interface Sci.*, **2000**,**223**:179~184
- [2] Li J Q, Kessler H, Soulard M, et al. *Adv. Mater.*, **1998**,**10** (12):947~949
- [3] Rana R K, Li Z Z, Yu J C, et al. *Langmuir*, **2003**,**19**:5904~5911
- [4] Wang L P, Hong G Y. *Materials Research Bulletin*, **2000**,**35**: 695~701
- [5] SU Yi(苏 宜), XIE Yi(谢 毅), CHEN Qian-Wang(陈乾旺), et al. *Yingyong Huaxue (Chinese J. Applied Chem.)*, **1996**,**13**(5):56~57
- [6] Ipsita A B, Yu L T, Hiroshi M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**: 16002~16003
- [7] Lin Z, Gilbert B, Liu Q L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:6126~6131
- [8] Radovanovic P V, Barrelet C J, Gradecak S. *Nano Letters*, **2005**,**5**(7):1407~1411
- [9] Wang L P, Hong G Y. *Mater. Res. Bull.*, **2000**,**35**:695~697
- [10] Dloczik L, Engelhardt R, Ernst K, et al. *Sensors and Actuators B*, **2002**,**84**:33~36
- [11] Oian X F, Yin J, Guo X X, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2000**,**19**: 2235~2236
- [12] Okuyama K, Lenggoyo I W, Tagami N, et al. *Science*, **1997**, **32**:1229~123
- [13] Chi H, Pike R D, Kevshaw R, et al. *J. Solid State Chem.*, **1992**,**101**:115~117
- [14] Narayan P, Beni K, Shlomo E. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**: 13843~13854
- [15] Shlomo E, Narayan P. *Comptes Rendus Chimie*, **2003**,**6**:1035~1045
- [16] Puigdomenach I. *MEDUSA Vers. 2*, Royal Institute of Technology, Sweden, **1999**.
- [17] WANG Dian-Zuo(王淀佐), HU Yue-Hua(胡岳华). *Solution Chemistry of Flotation(浮选溶液化学)*. Changsha: Hunan Science Technology Press, **1988**.
- [18] Smith R M, Martell A E. *Critical Stability Constants, Vol.4: Inorganic Complexes*. New York: Plenum. Press, **1976**.
- [19] Sun Z X, Su F W, Forsling W, et al. *J. Colloid and Interface Sci.*, **1998**,**197**:151~159