

ZnS 纳米粒子的固相合成及其光学性能

刘劲松 曹洁明* 李子全 姬广斌 郑明波

(南京航空航天大学材料科学与技术学院纳米材料研究所, 南京 210016)

摘要: 将不同的添加剂引入到低温固相反应中, 快速合成了不同尺寸的 ZnS 纳米粒子。利用 TEM 表征了产物形貌, 利用 XRD 研究了不同的添加剂、同一添加剂下不同的反应温度、不同反应时间对纳米粒子尺寸的影响。结果表明, 不同的添加剂对粒子的尺寸影响较大, 其中, 十二烷基胺以其特殊的反应方式在较高温度下获得了较小的纳米粒子。另外, 在 PEG400 存在条件下, 反应温度和反应时间对粒子尺寸均有一定的影响。同时, 对不同条件下所得产物的紫外-可见光吸收性能也进行了测试。

关键词: 添加剂; 低温固相反应; ZnS 纳米粒子; X 射线衍射; 紫外-可见光吸收性能

中图分类号: O614.24; O613.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2007)05-0833-06

Solid-state Synthesis and Optical Absorption Properties of ZnS Nanoparticles

LIU Jin-Song CAO Jie-Ming* LI Zi-Quan JI Guang-Bin ZHENG Ming-Bo

(Nanomaterials Research Institute, College of Material Science and Technology,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: ZnS nanoparticles with different sizes were synthesized by low-temperature solid-state reaction in the presence of different additives. Morphology of the products was characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM). The effects of additives, reaction temperature and heating time on the sizes of ZnS nanoparticles were investigated by XRD, and the results show that additives had important effects on the sizes of nanoparticles, and ZnS nanoparticles with small sizes were obtained at high temperature by using $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ as the additive, and reaction temperature and heating time affected the sizes of nanoparticles when the additive was PEG400. In addition, Optical absorption properties of the products were also studied by UV-Vis absorption spectroscopy.

Key words: additives; low temperature solid-state reaction; ZnS nanoparticles; X-ray Powder Diffraction; UV-Vis absorption properties

硫化锌是宽禁带(3.66 eV) II-VI 族半导体, 因为具有红外透明、荧光、磷光等特性, 一直受到广泛的研究^[1-5]。硫化锌在这些物理、化学属性方面的特殊应用强烈依赖于其尺寸和化学组成。最近的研究发现, 当硫化锌纳米粒子半径小于激子玻尔半径时, 表现出量子限域效应, 产生吸收光谱蓝移和高效荧光特性, 可用于制备新一代高性能的光电传感器和平面显示器。因此, 制备出具有量子限域效应、窄粒度分布、合适表面形貌的 ZnS 纳米粒子具有重大意

义。常见的硫化锌的制备方法都是在液相中进行^[6-10], 这些方法往往制备成本高, 工艺复杂, 产量少, 实用前景堪忧。

近年来, 固相合成方法由于其操作方便、合成工艺简单、粒径均匀且粒度可控、污染少等优点, 已经广泛应用于纳米材料的合成^[11-19]。与液相反应不同, 固相反应起始于反应物分子的接触、扩散。一般来说, 它要经历扩散-反应-形核-长大 4 个阶段^[11]。通常认为, 当形核的速率大于生长速率时, 我们将会获得

收稿日期: 2007-01-18。收修改稿日期: 2007-03-27。

南京航空航天大学博士学位论文创新与创优基金(No.BCXJ05-07)和国家自然科学基金(No.50502020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jmciao@nuaa.edu.cn

第一作者: 刘劲松, 男, 29 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料的固相合成及其性能研究。

尺寸较小的粒子。也就是说,要想得到较小尺寸的纳米粒子,只有通过控制反应条件,加快其反应产物的形核,并最大力度的抑制其尺寸生长。Lu 等^[20]采用低温固相反应制备出了尺寸 10 nm 左右的硫化锌纳米粒子,并研究了温度对粒子尺寸的影响。本工作在其工作基础上进一步改进实验方法,采用醋酸锌和硫代乙酰胺分别为锌源和硫源,将添加剂引入到固相反应,通过它们来控制反应的形核及抑制产物粒子的生长,制备出了尺寸更小的纳米粒子,并研究了不同的添加剂、同一添加剂下不同反应温度及不同加热时间对其尺寸的影响。同时,对所得产物的紫外-可见光吸收性能进行了测试。

1 实验部分

1.1 原料

二水乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药

集团化学试剂有限公司), 硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2 , 简称 TAA, 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司), 聚乙二醇 400(PEG400, 广东光华化学厂有限公司), 十二烷基胺($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$, 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司), 离子液体 ($\text{Bmim})\text{BF}_4$ ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$, 分析纯, CHEMER 公司), 聚二十乙氧-聚七十丙烯氧-聚二十乙氧($\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$, 简称 P123, Sigma-Aldrich 公司)。

1.2 制备

称取 0.01 mol (1.10 g) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在玛瑙研钵中研磨 5 min, 然后加入不同量的添加剂, 继续研磨 5 min, 再加入 0.01 mol (0.53 g) TAA, 研磨 10 min, 分别置于不同的温度下加热不同的时间, 然后用蒸馏水洗涤、过滤, 干燥得产物, 产物分别用不同名称标记(见表 1 所示)。

表 1 不同反应条件及所得产物

Table 1 Different reaction conditions and products

Reactants	Additives	Reaction temperatures / °C	Heating time / h	Products
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{TAA}$	P123 (10 g)	150	2	A
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ (5 g)	150	2	B
	$((\text{Bmim})\text{BF}_4)$ (10 mL)	150	2	C
		150	1	D1
	PEG400 (10 mL)	150	2	D2
		150	3	D3
		150	5	D5
		90	2	D90
		120	2	D120
		180	2	D180

1.3 样品的测试与表征

X 射线衍射(XRD)用 Bruker AXS D8-Advance X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406$ nm)测定, Sol-X 探测器, 步长为 0.02° , 扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品用乙醇分散, 在铜网上制样, 干燥后用 HITACHI H-600 透射电子显微镜(TEM)进行形貌分析。将样品分散于无水乙醇中, 用 Hp-6010 分光光度计记录紫外-可见光谱数据。

2 结果与讨论

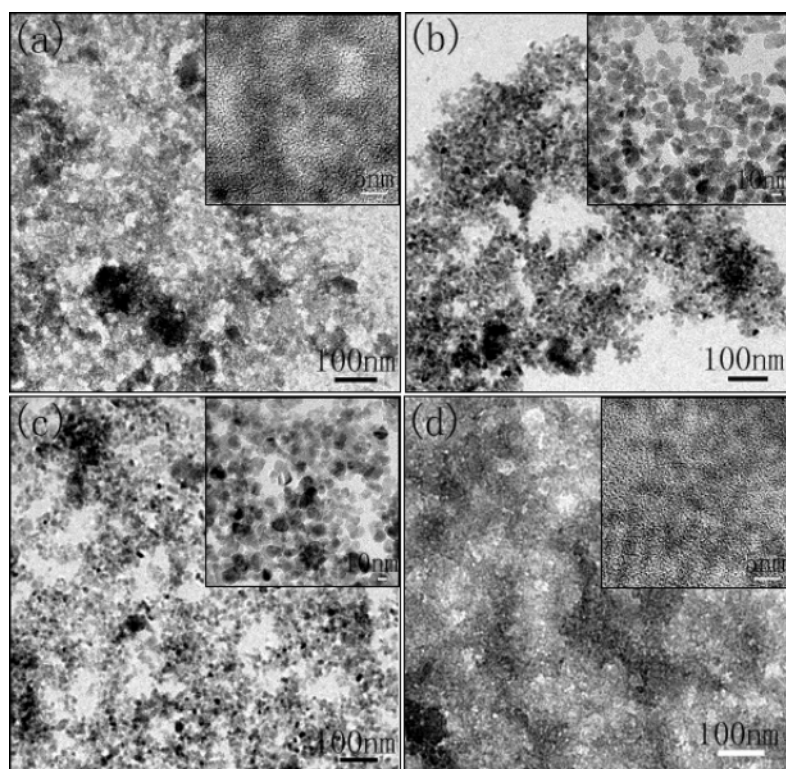
2.1 使用不同添加剂时所得产物的形貌

图 1 为加入不同添加剂加热 2 h 所得 ZnS 纳米粒子的 TEM 图。从图中可以看出, 所得产物均为球形粒子。根据统计, 粒子的尺寸分别为 C: 2.5~5 nm,

D2: 7.5~10 nm, A: 8.5~12 nm, B: 2.5~5 nm。由于粒子直径较小, 表面能较高, 所以较易团聚。

2.2 不同添加剂对粒子尺寸的影响

图 2 为 150 °C 下加入不同添加剂加热 2 h 所得 ZnS 纳米粒子的 XRD 图。通过与标准 JCPDS 卡片对照, 图中 2θ 为 28.8° 、 33.2° 、 47.8° 和 56.8° 处的衍射峰分别对应于立方相硫化锌的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面(JCPDS No.05-0566), 并没有其他杂质的衍射峰出现。从图中也可以看出, 产物衍射峰的半高宽有所不同, 这反映了它们粒径的不同。一般认为, 在有效范围内, 半高宽越大, 粒子的粒径越小。根据测试, 产物(111)晶面的半高宽分别为 2.908° 、 1.022° 和 0.936° 。以 XRD 测试结合谢乐公式可以计算出纳米粒子的粒径, 它们分别为 C: 2.8 nm, D2: 7.9 nm, A:



(a) (Bmim)BF₄; (b) PEG400; (c) P123; (d) CH₃(CH₂)₁₁NH₂

图 1 不同添加剂下 150 °C 加热所得 ZnS 纳米粒子的 TEM 图

Fig.1 TEM images of ZnS nanoparticles synthesized in the presence of different addition at 150 °C

8.7 nm。结果表明,在相同的反应温度下,添加离子液体 (Bmim)BF₄ 时所得 ZnS 纳米粒子的粒径最小,PEG400 次之,P123 所得的粒径最大。

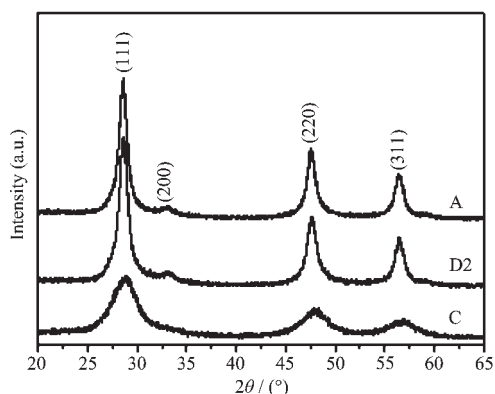


图 2 不同添加剂下 150 °C 加热所得 ZnS 纳米粒子的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of ZnS nanoparticles synthesized in the presence of different additions at 150 °C

添加剂在固相反应中发挥了两个作用,一是添加剂的加入加快了反应物之间的扩散,有利于产物的较快形核;二是添加剂可以包覆在产物粒子的周围,阻止它们的进一步生长^[2]。在这两个因素的共同

作用下,我们可以得到尺寸较小的纳米粒子。而实验也证实,采用不同的添加剂可以得到不同尺寸的纳米粒子,这是由于它们与反应物及产物之间不同作用的原故。

另外,当添加剂为十二烷基胺时,也得到了 ZnS 的纳米粒子。但它与反应物、产物的作用与上述添加剂不同,具有一定的特殊性,下面单独对其进行讨论。

图 3 中 B 为十二烷基胺作为添加剂时 150 °C 加热 2 h 所得产物的广角、低角 XRD 图,根据标准 JCPDS 卡片可知,广角 XRD 图中 2θ 为 28.8°、47.8° 和 56.8° 处的衍射峰对应于 ZnS 的标准峰。另外,从图中也可以看出,在 20° 左右有一个衍射峰包,它既不是产物 ZnS 的特征衍射峰,也不是添加剂十二烷基胺的特征衍射峰 (与十二烷基胺的广角衍射峰比较可知)。图 3(a) 为产物的小角 XRD 图,在 2θ 为 2.2° 处有一个明显的衍射峰,这个衍射峰相对于十二烷基胺的小角衍射峰来说向低角部分发生了少量的移动 ($2\theta=2.4^\circ$)。由于图 3(a) 中十二烷基胺的小角衍射峰显示其为一种层状结构,我们认为,当十二烷基胺参与醋酸锌与硫代乙酰胺的固相反应时,十二烷基胺

充当了类似模板的作用,反应在十二烷基胺的层状结构中进行,从而促使了较小 ZnS 纳米粒子的生成,反应后层间距有所变大。所以 150 °C 加热 2 h 后我们得到了 ZnS 纳米粒子,它的小角衍射峰显示了产物的有序结构,广角 20°左右的峰是无定形碳的衍射峰包。

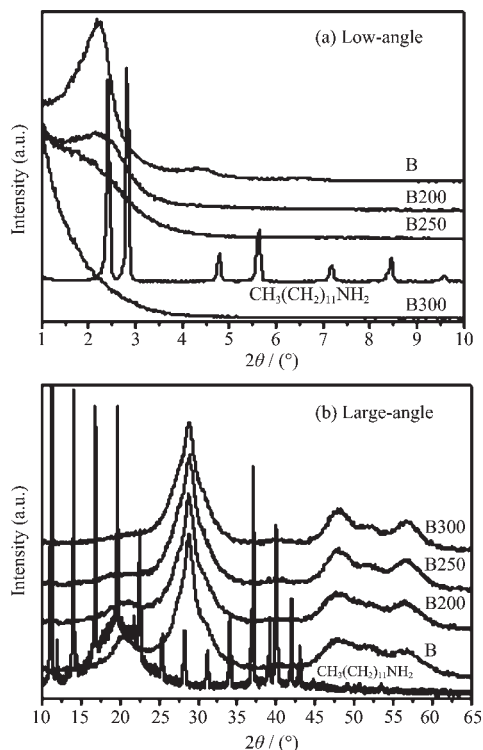


图 3 添加剂为十二烷基胺时 150 °C 加热 2 h 所得产物以及其产物在不同温度下煅烧 3 h 后和十二烷基胺本体的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the product synthesized at 150 °C in the presence of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ and the products obtained by calcining at different temperatures and the addition $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$

然后,我们对产物分别做了 200、250 和 300 °C 的热处理,分别标记为 B200、B250 和 B300,从图中可以看出,产物的小角衍射峰随温度的升高逐渐减弱,直至消失,这表明产物的有序结构随温度的增加正在逐渐破坏。广角 XRD 图中,20°左右的衍射峰也随着温度的升高逐渐消失,这表明它们随温度升高逐渐碳化,与低角衍射峰的变化一致。最终,在 300 °C 我们得到了较为纯净的 ZnS,根据谢乐公式从 (111)晶面的衍射峰计算出粒子的粒径为 2.7 nm($B=3.021^\circ$)。所以我们认为,当十二烷基胺作为添加剂时,它可以充当固相反应的模板,利用其本身特殊的结构,为获得较小的纳米粒子提供了可能,并且其粒

子在 300 °C 的较高温度下仍能保持较小的尺寸。

2.3 不同反应温度及不同反应时间对粒子尺寸的影响

由于 PEG400 是一种常见的添加剂,它不如离子液体 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$ 那么昂贵,也要比 P123 和十二烷基胺的扩散性要好,在这里,我们研究了 PEG400 为添加剂时反应温度及同一温度下反应时间分别对纳米粒子尺寸的影响。

由图 4(a)可以看出,在不同的温度下,均获得了较为纯净的 ZnS 产物。不同的是,随着温度的升高,衍射峰的半高宽在逐渐减小,产物在 (111)晶面的半高宽分别为 3.58° 、 1.17° 、 1.02° 和 0.83° ,这表明粒子的尺寸随温度的增加在不断变大。根据计算,它们的粒径分别为 D_{90} :2.3 nm, D_{120} :6.9 nm, D_2 :7.9 nm, D_{180} :9.8 nm。这一结果表明,在较低温度范围内,它的变化对尺寸影响较大,当温度较高时,它的变化对尺寸的影响就要小多了。

不同加热时间所得产物的 XRD 图如图 4(b)所示,同样与标准卡片对比,它们都是纯净的立方相硫化锌。只是随着加热时间的变化,半高宽有所变化,根据测试,产物在 (111)晶面处的半高宽分别为

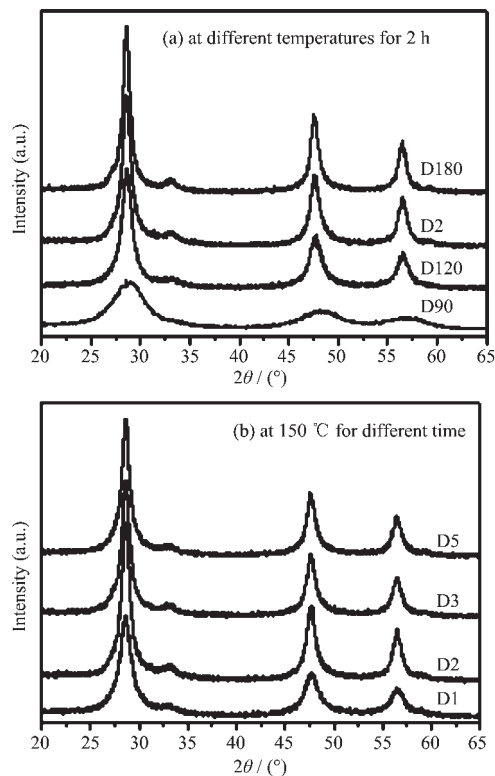


图 4 添加剂为 PEG400 时所得产物的 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of the products synthesized in the presence of PEG400

1.33°、1.02°、0.98°和0.96°,由谢乐公式算得它们的尺寸分别为D1:6.1 nm,D2:7.9 nm,D3:8.2 nm,D5:8.4 nm。结果表明,加热时间对粒子的尺寸有影响,随着时间的增长,粒径会逐渐变大,但粒子增大的幅度较小,相比较来说,它不如温度对粒子尺寸的影响明显。

2.4 不同条件下产物的紫外-可见光吸收性能分析

我们做了不同条件下所得产物纳米粒子的紫外-可见吸收光谱,如图5所示。从图中可以看出,产物在200~260 nm之间都有一个较强的激子吸收峰,相对于体相ZnS材料的特征吸收峰(3.66 eV)出现了明显的蓝移^[22]。另外,在260~360 nm之间产物也有一个较弱的激子吸收峰,这是由于制备的纳米粒子呈现出较强的表面效应,所以出现了由于表面态产生的特征吸收峰^[23]。

从图5可以看出,在200~260 nm之间不同添加剂所得产物的最大吸收峰位置分别按C、D2、A顺序依次增加。一般认为,最大激子吸收峰随纳米粒子尺寸的减小而降低,结果表明使用离子液体(Bmim)

BF₄作添加剂时所得粒子尺寸最小,而用P123时所得粒子尺寸最大,这种结果与XRD结果一致。

从十二烷基胺作为添加剂时所得一系列产物的UV-Vis光谱图中可以发现,B200、B250和B300的最大吸收峰位置基本一致,而B相对于它们来说有所红移,这是因为在B样品中尚有有序模板的存在,导致粒子的平均尺寸有所增大,而在模板逐渐去除的过程中,粒子能够保持较小的尺寸不变,因此,它们的最大吸收峰位置均保持在219 nm左右,这也与十二烷基胺在反应过程中的XRD分析结果较为一致。

从添加剂为PEG400时分别在不同反应温度及不同加热时间下所得产物的UV-Vis光谱图可以看出,随着反应温度的降低,产物的最大吸收峰在不断蓝移,这也标志着粒子尺寸的逐渐减小;随着反应时间的增加,产物的最大吸收峰位置不断向长波方向移动,这表明粒子尺寸随反应温度的增加而不断增大,这些也与XRD分析结果较为一致。

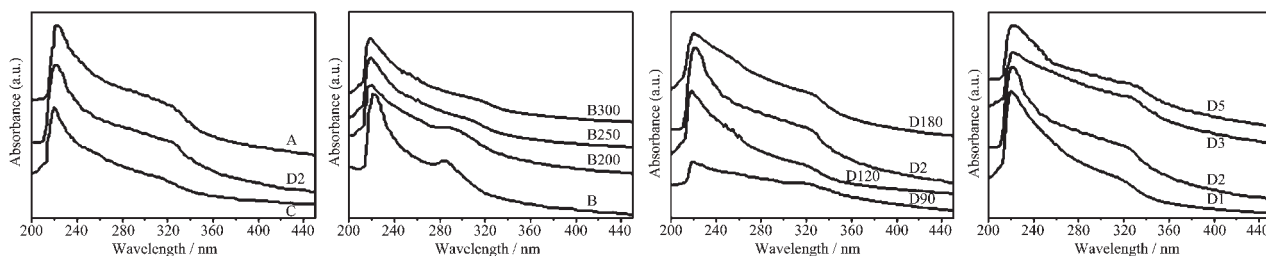


图5 不同条件下所得ZnS纳米粒子的UV-Vis光谱图

Fig.5 UV-Vis spectra of ZnS nanoparticles synthesized in different conditions

3 结论

本文将添加剂引入到固相反应中,快速合成了ZnS纳米粒子。用TEM表征了其形貌。XRD测试结果表明,在(Bmim)BF₄、PEG400和P123 3种添加剂中,使用(Bmim)BF₄时所得产物ZnS纳米粒子的粒径最小,PEG400次之,P123所得的粒径最大,这是它们与反应物及产物不同作用的结果。十二烷基胺做添加剂时,反应过程中以它为模板也可得到粒径较小的ZnS纳米粒子,并且这种较小的尺寸在较高的温度下仍能保持。另外,当添加剂为PEG400时,我们发现随反应温度的升高,产物的粒径变大,且反应温度对尺寸的影响较大;反应时间越长,产物粒径也随之增大,但其对粒径的影响不如温度明显。同时,对产物的紫外-可见性能进行了测试,结果表明最大吸收峰随粒子尺寸的变化而变化。

参考文献:

- [1] Sun X L, Zhang G L, Tang G Q, et al. *Chinese Chem. Lett.*, **1999**,**10**(9):807~810
- [2] Curie D, Prener J S. *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*. Netherlands, **1967**.
- [3] Leverenz H W. *An Introduction to Luminescence of Solids*. New York: Wiley, **1950**.
- [4] Warren A J, Thomas C B, Reehal H S, et al. *J. Luminescence*, **1983**,**28**(2):147~162
- [5] Ren S Y, Hu W M, Dow J D. *J. Luminescence*, **1990**,**45**(1~6): 159~161
- [6] Chen J F, Li Y L, Wang Y H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2004**, **39**:185~194
- [7] Khiew P S, Radiman S, Huang N M, et al. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**:989~993
- [8] Yang P, Lu M, Xu D, et al. *Appl. Phys. A*, **2001**,**73**:455~458
- [9] Mu J, Gu D, Xu Z. *Appl. Phys. A*, **2005**,**80**:1425~1429

- [10]Ekoko B G, Zhou R M, Xin L H, et al. *J. Radioanalytical Nuclear Chem.*, **2005**,**265**(1):3~6
- [11]ZHOU Yi-Ming(周益明), XIN Xin-Quan(忻新泉). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**,**15**:273~292
- [12]Kanade K G, Hawaldar R R, Pasricha R, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:554~559
- [13]Wang W Z, Liu Z H, Zheng C L, et al. *Mater. Lett.*, **2003**,**57**: 2755~2760
- [14]Liu Q, Ni Y H, Yin G, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**,**89**: 379~382
- [15]Chen C N, Zhu C L, Hao L Y, et al. *Chem. Lett.*, **2004**,**33**: 898~899
- [16]Zhou T Y, Xin X Q. *Nanotechnology*, **2004**,**15**:534~536
- [17]Wang Z J, Zhang H M, Zhang L G, et al. *Nanotechnology*, **2003**,**14**:11~15
- [18]CAO Ya-Li(曹亚丽), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), LIU Lang(刘浪), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2005**,**63**: 175~178
- [19]Liu J S, Cao J M, Li Z Q, et al. *J. Mater. Sci.*, **2007**,**42**:1054~1059
- [20]Lu H Y, Chu S Y, Tan S S. *J. Cryst. Growth*, **2004**,**269**:385~391
- [21]Wang W Z, Liu Y K, Zhan Y J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2001**,**36**:1977~1984
- [22]Dhas N A, Zaban A, Gedanken A. *Chem. Mater.*, **1999**,**11** (3):806~813
- [23]Chen W, Wang Z G, Lin Z J, et al. *J. Appl. Phys.*, **1977**,**82**: 3111~3114