

纳米硫化锌的生物还原-化学沉淀耦合制备及其性能表征

黄 群 辛宝平* 陈 实 李是申 魏 军

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要: 生物还原-化学沉淀耦合反应法制备了纳米硫化锌, 采用 XRD、SEM、TEM、EDS、PL、FTIR 等测试手段对产物进行了结构形貌性能表征。结果表明, 在加入与 Zn^{2+} 等物质的量浓度的 EDTA 后, Zn^{2+} 对硫酸盐还原菌(SRB)的毒性消除, SRB 的较快生长和 SO_4^{2-} 的高效还原得以实现, EDTA 修饰的生物转化-化学沉淀耦合系统可制备出高纯的纳米硫化锌晶体。制备的纳米 ZnS 实心微球体形状规则、分散均匀、大小一致, 一次粒子直径 10~15 nm, 二次粒子直径 400 nm 左右。光致荧光光谱和红外光谱分析显示, ZnS 纳米粒子在 396 nm 处出现荧光发射峰, 在 465 nm 处出现缺陷发光峰, 而且具有良好的红外透过性。分散剂聚丙烯酰胺(polyacrylamide)的加入导致产物 ZnS 的形貌和粒度改变, 二次粒子的平均直径减至 100 nm 以下, 其荧光发射峰强度增强, 红外透过性提高。

关键词: ZnS; 生物还原; 纳米微粒; 聚丙烯酰胺

中图分类号: O614.24*1; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0880-06

Nano Sized ZnS Particles: Optical Properties and Preparation by Coupling of Biological Reduction and Chemical Precipitation Mediated with EDTA

HUANG Qun XIN Bao-Ping CHEN Shi LI Shi-Shen WEI Jun

(School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: High-purity nano ZnS particles were synthesized using a coupling reaction of biological reduction and chemical precipitation mediated with EDTA(CRBRCP-EDTA process). The results showed that the addition of EDTA with equal molar concentration to Zn^{2+} eliminated the toxicity of Zn^{2+} to sulfate reducing bacteria(SRB), leading to growth of SRB, reduction of SO_4^{2-} and ZnS production. The characterization by XRD, EDS, SEM and TEM demonstrated that the obtained ZnS particles were highly pure and well-distributed solid spheres with diameter about 10~15 nm for primary particles and around 400 nm for secondary particles. When polyacrylamide (PAM) was incorporated in CRBRCP-EDTA process, the secondary particles diameter was reduced to less than 100 nm. PL studies further proved that the nanoparticles with smaller size exhibited strong quantum size effect and highly intense PL characteristics compared to that without EDTA-mediated ones. The FTIR studies confirmed the ZnS nanoparticles had no IR absorption.

Key words: ZnS; biological reduction; nanoparticles; PAM

硫化锌作为一类直接宽带隙半导体材料, 在国防军工、电子工业、化学化工等诸多领域都有着极为重要的应用^[1]。纳米硫化锌的光学性能、电学性能、

红外性能和着色性能则更加优异, 在光致发光、电致发光、磷光体、红外窗口材料、光电催化、传感器等方面显示出巨大的应用潜力^[2-5]。近年来, 由于纳米半

收稿日期: 2007-12-24。收修改稿日期: 2008-03-28。

北京理工大学校级基础研究基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xinbaoping@bit.edu.cn

第一作者: 黄 群, 女, 25 岁, 硕士; 研究方向: 环境微生物技术。

导体材料存在着显著的量子尺寸效应、奇特的线性和非线性硫化锌的制备、控制、性能和应用日益成为纳米材料研究的热点课题。

纳米硫化锌制备方法主要有化学气相沉积法、液相沉淀法、均匀沉淀法、溶胶-凝胶法、水热合成法、微乳液法等^[6-14];而通过工艺选择、过程控制和模板加入改变其粒度、形状和取向,可制备具有不同结构形貌特性和特殊性能的 ZnS 纳米材料。这些物化工艺有的需要高温高压条件,有的需要复杂设备,有的需要昂贵的原材料,有的则制备过程繁琐。ZnS 中的 S 源或来自 H₂S 气体的钠碱/氨碱吸收产物 Na₂S/(NH₄)₂S 或直接来自 H₂S 气体,H₂S 的高价格决定了 ZnS 制备的高成本,H₂S 的高毒性导致了 ZnS 制备的高危险。

本工作将微生物技术引入纳米 ZnS 粉体的制备,提出 Na₂SO₄ 经硫酸盐还原菌(SRB)生物还原形成 S²⁻-S²⁻与 ZnCl₂ 发生化学沉淀反应生成纳米 ZnS 的绿色制备新思路。ZnS 中的 S 源来自价格极低甚至烟气脱硫副产物 Na₂SO₄ 的生物还原产物 H₂S,故制备成本低廉;生物还原产物 H₂S 一旦生成即与 Zn²⁺发生沉淀反应生成 ZnS,故制备过程安全;生物还原反应和化学沉淀反应在同一个反应器中耦合进行,故制备工艺简单。

本工作通过 EDTA 的加入消除了高浓度 Zn²⁺对 SRB 的毒性效应,通过生物还原-化学沉淀耦合反应法(CRBRCP-EDTA process)制备了高纯度 ZnS,借助 XRD、SEM、TEM、EDX 表征了生成 ZnS 的微观结构形貌,探讨了聚丙烯酰胺 PAM 控制 ZnS 结构形貌的可行性;分析了生成 ZnS 的荧光和红外光谱特性。

1 实验部分

1.1 试剂

ZnCl₂、PAM、EDTA 及其它生化试剂乳酸、NH₄Cl、Na₂SO₄、KH₂PO₄、CaCl₂ 均为分析纯(购自北京化学试剂公司),所有用水均为去离子水。

1.2 实验装置

实验装置为 500 mL 具塞锥形玻璃瓶,胶塞通过硬质玻璃管与一密封气球相连,以防止厌氧反应可能生成的气体造成锥形瓶破裂。

1.3 SRB 的富集和培养

SRB 富集培养基组成:乳酸,0.033 mol;Na₂SO₄,0.1 mol;NH₄Cl,1 g;KH₂PO₄,0.5 g;CaCl₂,0.1 g;去离子水,1000 mL;pH 值 7.0。取 5 g 采自北京市高碑

店污水处理厂消化池厌氧污泥移入装满 SRB 富集培养液的反应装置中,置于 35 ℃恒温箱静止培养。每天手摇 3 次,每 10 d 用注射器取出 150 mL 上层液接入新鲜培养液中。随着转接次数增加,SRB 得以不断富集。经 40 d 富集培养后,每 10 d 取 50 mL 上层液接入 500 mL 新鲜培养液之中,作为 SRB 的日常保存和种子菌悬液使用。

1.4 ZnS 的耦合制备

ZnS 生成培养基组成:乳酸 0.033 mol;Na₂SO₄,0.1 mol;NH₄Cl,1 g;KH₂PO₄,0.5 g;CaCl₂,0.1 g;ZnCl₂,0.025~0.075 mol;EDTA 加入(0.05 mol)或不加入;PAM 加入(1 g)或不加入;去离子水,1000 mL;pH 值 7.0。将配制好的上述 ZnS 生成培养基 475 mL 转入 500 mL 锥形瓶中,并迅速接入 25 mL 已培养 10 d 的 SRB 种子培养液(浊度约为 150 NTU),盖塞密封后 35 ℃恒温培养。随着瓶内厌氧生物还原反应的进行,白色的 ZnS 沉淀逐渐生成并积累于底部。21 d 后生化反应趋于完成,测定溶液的残留 Zn²⁺浓度、SO₄²⁻浓度和 SRB 浊度;并离心收集白色沉淀(2000 r·min⁻¹,20 min),去离子水 5 次洗涤,100 ℃真空干燥获得固体粉末进行结构、形貌和光谱分析。

1.5 反应过程及反应产物的测定和表征

溶液 SO₄²⁻用美国戴安公司 ICS-1500 型离子色谱仪测定并计算 SO₄²⁻还原率。溶液 Zn²⁺用上海精密科学仪器有限公司 361MC 型原子吸收分光光度计测定并计算 Zn²⁺沉淀去除率。溶剂 SRB 浊度用意大利 HANNA 公司 HI93703-11 型浊度计测定。

用 Shimadzu XD-D1 型粉末 X-射线衍射仪(Cu Kα,λ=0.154 18 nm,40 kV,40 mA,石墨单色器,闪烁探测器,扫描范围 2θ=3°~90°,扫描速率 6°·min⁻¹)进行物相分析。用 X 射线能谱仪(Hitachi S-4800,20 kV,Japan)进行生成 ZnS 组分分析。用场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800,20 kV,Japan)和透射电子显微镜(Hitachi H-700,200 kV,Japan)进行生成 ZnS 的形态形貌分析。用荧光光谱仪(Hitachi F-4500)进行光致发光性能测定(激发波长 250 nm)。用红外光谱仪(德国布鲁克公司 EQUINOX 55)进行产物的红外透过性分析。

2 结果与讨论

2.1 耦合体系 EDTA 修饰消除高浓度 Zn²⁺之 SRB 毒性的可行性

在无 EDTA 投加的耦合体系中,0.05 mol·L⁻¹ 的

高浓度 Zn^{2+} 对 SRB 产生了极大毒性, 培养 21 d 后表征菌体生长的浊度降为 0 NTU(表 1)。在接种初期, 由于 SRB 尚保持一定的活性, 故导致少量的 SO_4^{2-} 减少和还原, 还原产物 S^{2-} 以 ZnS 的形式沉淀。而溶液 Zn^{2+} 沉淀去除量远大于 S^{2-} 生成量的结果表明锌沉淀物中不但有 ZnS , 可能还有其它物质形态如磷酸锌、

硫酸锌和氢氧化锌等, 因此该反应过程生成的 ZnS 不但量少, 而且含有大量杂质。研究还显示即使 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 较低浓度的 Zn^{2+} , 其 21 d 的累积毒性效应也会导致 SRB 全部死亡, 浊度为 0 NTU(表 1)。这进一步说明了 Zn^{2+} 的强烈毒性效应以及用单纯的耦合体系制备 ZnS 的巨大困难。

表 1 EDTA 修饰对耦合体系 SRB 生长和 ZnS 生成的影响

Table 1 Effect of EDTA on SRB growth and ZnS synthesis by CRBRCP

$C_{\text{ZnCl}_2} /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C_{\text{EDTA}} /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Removal efficiency of $\text{Zn}^{2+} / \%$	Reduction efficiency of $\text{SO}_4^{2-} / \%$	Cell turbidity / NTU
0.025	0	0.1	9.1	1.7	0
0.05	0	0.1	3.9	1.2	0
0.05	0.05	0.1	31.3	15.9	94
0.075	0.05	0.1	2.7	1.4	0

虽然生物还原-化学沉淀耦合体系制备纳米 ZnS 较之物化方法具有绿色、安全和经济的特点, 但 Zn^{2+} 的毒性作用使得 SO_4^{2-} 还原和 ZnS 生成受阻, 故尝试加入 EDTA 通过螯合物的形成消除 Zn^{2+} 对 SRB 的毒性。研究发现, 在 EDTA 与 Zn^{2+} 等当量加入情况下, SRB 获得良好生长, 21 d 后其浊度升至 94 NTU; SRB 的生化作用导致 SO_4^{2-} 的有效还原, 21 d 后其还原率达 15.9%(表 1)。还原生成的 S^{2-} 与 Zn^{2+} 发生沉淀反应, 导致 ZnS 的形成和积累。 S^{2-} 的还原生成量与 Zn^{2+} 的沉淀去除量精确的等量关系表明积累的 ZnS 中没有其它锌沉淀物杂质, EDTA 修饰的耦合系统可以制备高纯度的 ZnS 。

究其原因, 在 $n_{\text{Zn}^{2+}}/n_{\text{EDTA}}=1/1$ 的等量条件下, EDTA 与 Zn^{2+} 的螯合使得游离 Zn^{2+} 浓度很低, 消除了 Zn^{2+} 对 SRB 的毒性。另一方面, 一旦 SO_4^{2-} 还原生成 S^{2-} , 其很快与游离 Zn^{2+} 形成 ZnS , 通过 Zn^{2+} 的不断解螯和缓慢释放造成 ZnS 的不断形成和缓慢积累。同时, 由于 ZnS 具有极低的溶度积, 低浓度的游离 Zn^{2+} 与 S^{2-} 的优先反应抑制了其它副反应的发生, 因此积累的 ZnS 具有很高的纯度。但在 $n_{\text{Zn}^{2+}}/n_{\text{EDTA}}>1/1$ 的情况下, 游离 Zn^{2+} 浓度大大增加, 造成了 SRB 的全部死亡(21 d 浊度=0 NTU), SO_4^{2-} 还原率下降, ZnS 生成量减少, ZnS 杂质质量增高, 耦合系统难以制备 ZnS (表 1)。综上所述, EDTA 与 Zn^{2+} 的等当量加入能够消除 Zn^{2+} 的 SRB 毒性, 是耦合系统成功制备高纯 ZnS 的重要保证。

2.2 耦合体系制备 ZnS 产物的结构分析

离心收集 Zn^{2+} 浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入等量 EDTA 或不加入的 2 个耦合体系产生的沉淀物质,

进行 XRD 分析并与标准品 ZnS 比对, 结果见图 1。由图可见, 在无 EDTA 加入的耦合体系沉淀物的 XRD 图峰多且乱, ZnS 特征峰并不明显(图 1a), 表明生成的 ZnS 纯度低, 沉淀物中可能含有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnSO_4 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 等杂质。在 EDTA 修饰的耦合系统沉淀物 XRD 图(图 1c)与标准 ZnS 图(图 1b)完全一致, 没有杂峰出现, 表明产物为高纯度的硫化锌晶体, 而衍射峰的宽化显示晶体的粒度较小。其 XRD 图 3 个衍射峰的 2θ 值分别为 29.09° 、 47.96° 及 56.85° , 分别与立方相闪锌矿的(111)、(220)及(311)晶面对应, 表明生成的硫化锌为闪锌矿结构。对 EDTA 修饰的耦合系统所得 ZnS 样品进行扫描范围 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 、扫描时间 100 s 的微区组分 EDS 分析(图 2), 显示硫化锌样品只有元素硫和锌, 没有其他杂质元素, 进一步说明了 EDTA 修饰耦合体系制备硫化锌的高纯度。

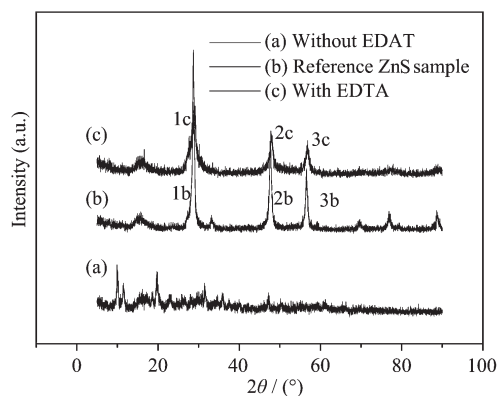


图 1 EDTA 修饰前后耦合体系沉淀物的 XRD 图比较
Fig.1 XRD patterns reflecting the effect of EDTA on ZnS synthesis by CRBRCP process

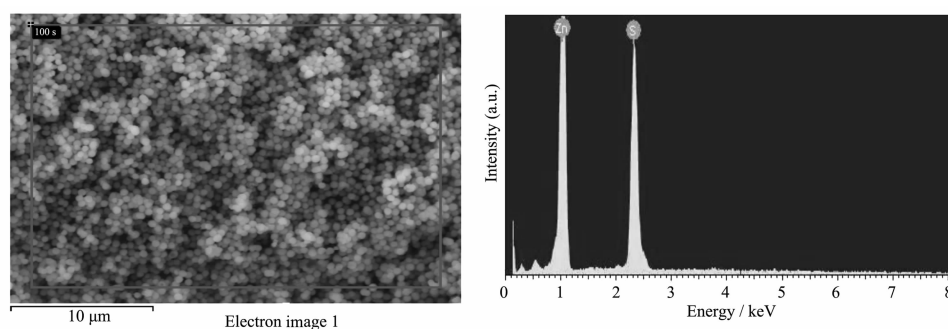


图 2 EDTA 修饰耦合体系制备 ZnS 的 EDS 图

Fig.2 EDS spectrum of ZnS produced in CRBRCP-EDTA process

2.3 耦合体系制备 ZnS 产物的形貌分析

图 3 为 EDTA 修饰耦合体系制备硫化锌的 SEM 图。由图可见,耦合反应制备的 ZnS 为形状规则的微球体,球体分散均匀、大小一致,粒子的直径在

400 nm 左右(图 3a,3b),更高的放大倍数 SEM 显示这些微球体粒子实际是由直径为 10~15 nm 的一次粒子组成的二次粒子(图 3c)。硫化锌微球体的 TEM 图谱则表明所制备的样品呈规则的实心球体(图 4)。

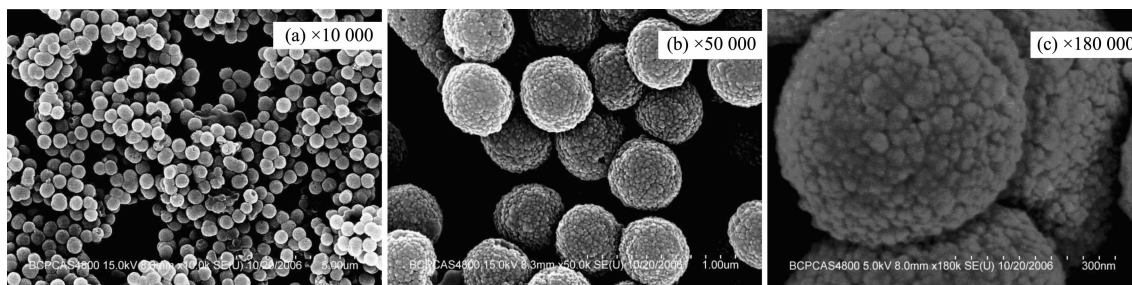


图 3 EDTA 修饰耦合体系制备 ZnS 微球体的 SEM 图

Fig.3 SEM (a,b,c) images of ZnS microspheres from CRBRCP-EDTA process

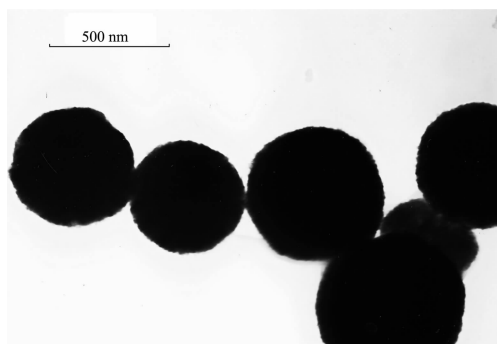


图 4 EDTA 修饰耦合体系制备 ZnS 微球体的 TEM 图

Fig.4 TEM image of ZnS microspheres from CRBRCP-EDTA process

2.4 EDTA 修饰耦合体系制备 ZnS 微球体的形貌和粒径控制

上述耦合体系制备的硫化锌二次粒子直径超过 400 nm,为了控制硫化锌微球体粒径,考察了分散剂聚丙烯酰胺(PAM)加入对产物形貌和粒度的影响。研究显示,PAM($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)加入后硫化锌形貌和粒度发生了很大改变。低倍率的 SEM 照片显示(图 5a),硫化锌转变为层状结构;高倍率的 SEM 照片显示显示(图 5b,5c),虽然层状结构仍由微球体组成,但微球体直径已减至 100 nm 以下,这说明 PAM 加入导致粒子的团聚作用减弱,二次粒子直径减小,但要

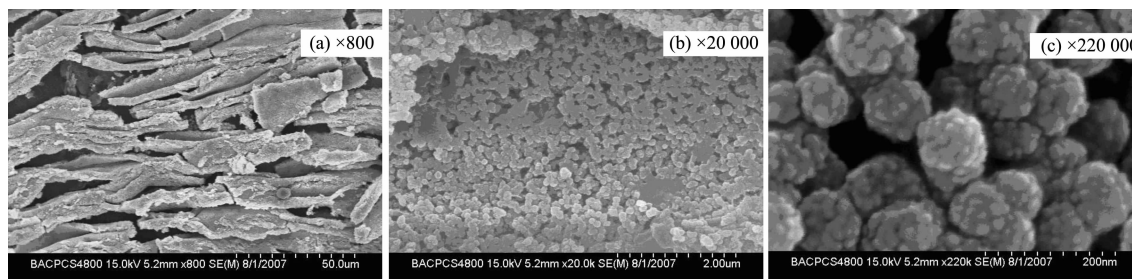


图 5 PAM 加入体系硫化锌样品的 SEM 图

Fig.5 SEM images of ZnS by CRBRCP-EDTA process after PAM addition

实现一次纳米粒子的均匀分散是相当困难的,因为微细粒子本身强大的比表面能促使其趋于团聚。

2.5 耦合体系制备 ZnS 粒子的光致荧光光谱分析

对半导体纳米材料光照激发时,通常可以观察到两种发光现象,即位于带边附近的激子辐射发光和较宽的伴随有 Stokes 位移的缺陷发光,而后者常常与纳米材料的表面状态有关。ZnS 晶体的光致发光现象很复杂,它受到合成条件、纳米晶体的形状和晶体尺寸的影响^[15-17]。图 6 显示了不同反应条件下制备的产物 ZnS 粉末样品的发射谱(激发波长为 250 nm)。由图可以看出购买的荧光纯 ZnS 在 429 nm 处出现荧光发射峰;与之相比较,通过 CRBRCP-EDTA 制备的 ZnS 纳米粒子的荧光发射峰出现在 396 nm 处,产物荧光发射峰的峰位蓝移,表现出明显的量子尺寸效应,此处的荧光发射峰可以归结为 ZnS 纳米粒子施主能级上 S 空位中的电子和受主能级上 Zn 空位中的空穴之间的复合。而 CRBRCP-EDTA 体系中 PAM 的加入与否对于 ZnS 粉末的荧光发射峰峰位并没有影响,这可能是由于荧光峰位主要反映 ZnS 一次粒子的特性,而加与不加 PAM 微生物合成的 ZnS 一次粒子的尺寸差别不大,因此其峰位没有变化。但加入表面活性剂可以提高荧光强度,粒径越小,分散越均匀,荧光强度越强^[18],因此加入 PAM 的 CRBRCP-EDTA 体系制备的 ZnS 粉末荧光发射峰强度远高于未加入 PAM 以及荧光纯的市售 ZnS 粉末,而荧光发射峰强度大幅增大的原因可能是由于加入 PAM 后 ZnS 二次粒子的粒径由 400 nm 减小到 100 nm 以下,作为新发光中心的缺陷和空穴增多,ZnS 纳米材料的结晶性能改善所致。同时在荧光光谱中还观察到缺陷发光现象(465 和 468 nm),这主要是由于 CRBRCP-EDTA 制

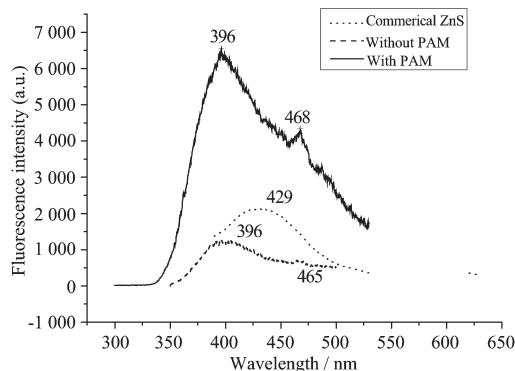


图 6 ZnS 纳米微粒光致发光图谱

Fig.6 Photoluminescence spectra of ZnS produced in CRBRCP-EDTA process

备的 ZnS 一次纳米粒子尺寸很小,与体块材料相比,其晶界和颗粒表面的悬键更多,点缺陷浓度相对增大,从而导致低能发光。

2.6 耦合体系制备 ZnS 粒子的红外分析

CRBRCP-EDTA 制备的 ZnS 粉末的红外光谱分析列于图 7。由图可见,生物还原制备的 ZnS 红外图谱和市售荧光光谱纯 ZnS 的红外图谱基本一致,3 434 cm^{-1} 和 1 636 cm^{-1} 处的吸收峰对应于吸附在样品中的水的 -OH 基团(2 900~3 600 cm^{-1} 被认为是水的 -OH 基团吸收峰),在 420~460 cm^{-1} 处未见对应于 Zn-O 拉伸振动的吸收峰,表明样品稳定性好,无氧化现象发生。在 400~3 500 cm^{-1} 处基本无吸收峰,透过率达到 80% 以上,表明该方法制备的纳米硫化锌具有良好的红外透过性,并且分散剂 PAM 的加入进一步提高了硫化锌的红外透过性。

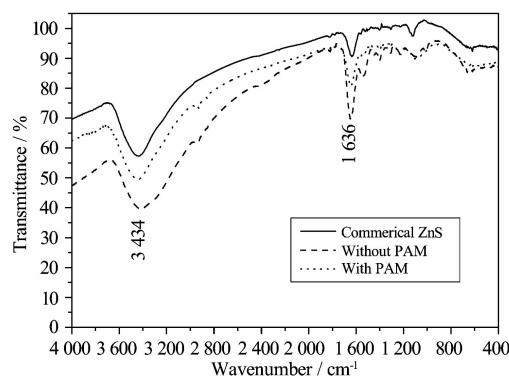


图 7 ZnS 的红外光谱图

Fig.7 FTIR spectra of ZnS powder

3 结 论

EDTA 修饰的耦合体系(CRBRCP-EDTA)可成功制备出形状规则的纳米级 ZnS 实心微球体,该微球体均匀分散、大小一致,微球体一次粒子直径 10~15 nm,二次粒子直径 400 nm 左右。PAM 加入实现了 ZnS 形貌和粒度的可控生长,硫化锌粉末呈层状结构,组成层状结构微球体二次粒子直径减至 100 nm 以下。制备的 ZnS 纳米粒子荧光发射峰出现在 396 nm 处,荧光发射峰的峰位蓝移,表现出明显的量子尺寸效应;红外光谱分析显示 CRBRCP-EDTA 制备的纳米硫化锌具有良好的红外透过性。虽然 CRBRCP-EDTA 工艺简单、安全、经济、环境友好,但也存在反应时间较长、制备效率较低的问题,通过筛选具有更高还原效率的菌株并优化制备条件有望缩短反应时间、提高反应效率。

参考文献:

- [1] SHU Lei(舒磊), YU Shu-Hong(俞书宏), QIAN Yi-Tai(钱逸泰). *Chinese J. Inorg. Chem.* (*Wuji Huaxue Xuebao*), **1999**, **15**(1):1~7
- [2] Henglein A. *Chem. Rev.*, **1989**, **89**(8):1861~1873
- [3] ZHANG Li-De(张立德). *Nano-materials*(纳米材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2000**.
- [4] Mühlner B R, Majoni S, Memming R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**(14):2501~2507
- [5] Masashi K, Hiroji H, Yuji W, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, **92**(13):2401~2411
- [6] Lv R T, Cao C B, Zhu H S. *Mater. Res. Bull.*, **2004**, **39**(10):1517~1524
- [7] Chen J F, Li Y L, Wang Y H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2004**, **39**(2):185~194
- [8] Chander H, Shanker V, Haranath D, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2003**, **38**(2):279~288
- [9] Vaidhyanathan B, Ganguli M, Rao K J. *Mater. Res. Bull.*, **1995**, **30**(9):1173~1177
- [10] Bessergenev V G, Ivanova N, Kovalevskaya Yu A, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1995**, **30**(11):1393~1400
- [11] Kovtyukhova N I, Buzaenva E V, Waraksa C C, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**(2):383~389
- [12] Murali K R, Swaminathan V, Trivedi D C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, **2004**, **81**(1):113~118
- [13] Oladeja I O, Chow L. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(7):2342~2346
- [14] Wang B G, Shi E W, Zhong W Z. *Cryst. Res. Technol.*, **2000**, **35**(3):279~289
- [15] Weller H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, **32**(1):41~53
- [16] Steigerwald M L, Brus L E. *Acc. Chem. Res.*, **1990**, **23**(6):183~188
- [17] Cizeron J, Pileni M P. *J. Phys. Chem., B*, **1997**, **101**(44):8887~8891
- [18] MAO Li-Hong(毛丽红). *Thesis for the Masterate of Shanghai Normal University*(上海师范大学硕士论文). **2005**.