

ZnS 微米球的水热合成及光催化性能研究

吴 晓 汪 浩*

(北京工业大学材料学院, 北京 100124)

摘要: 以 *L*-半胱氨酸为硫源, 明胶作为组装机, 采用水热方法制备了粒径均一的 ZnS 微米球。利用 XRD, TEM, FESEM, FTIR 探讨了明胶、反应时间和反应温度对产物形貌和尺寸的影响, 其结果表明 ZnS 微米球是由 ZnS 纳米颗粒组装而成的 3D 多级结构。光催化性能研究表明, 明胶的加入提高了最终产物的光催化性能。利用产物的荧光发光性能解释了其光催化性能产生差异的原因。

关键词: ZnS; 水热合成; 光催化

中图分类号: O614.6; O614.53+2; O614.61+2; O614.61+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0453-06

Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of ZnS Microspheres

WU Xiao WANG Hao*

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: ZnS microspheres self-assembling from ZnS nanocrystals were synthesized via hydrothermal treatment at low temperature. *L*-cysteine(an ordinary amino acid) was used as a sulfur source and gelatin(an ordinary amino acid) was used as the assembling agent. By combining the results of XRD, TEM, FESEM, FTIR, it was found that gelatin, reaction time and temperature all played key roles in the formation of ZnS spheres. The photocatalytic activity of ZnS samples had been tested by degradation of Rhodamine-B (RB) under UV light. Comparing with ZnS crystals synthesized without gelatin, ZnS microspheres synthesized with gelatin showed better photocatalytic performance. PL spectrum confirmed that the photocatalytic performance of the as-synthesized ZnS spheres is related to their high content of sulfur vacancies.

Key words: ZnS; hydrothermal synthesis; photocatalytic

0 引 言

ZnS 是 II-VI 族宽禁带半导体化合物材料, 其立方相禁带宽度为 3.7 eV, 六方相禁带宽度为 3.8 eV^[1]。作为一种半导体材料, ZnS 在平板显示器、电致发光、非线性光学器件、阴极射线发光、发光二极管、场效应晶体管、太阳能电池、介电滤光、红外窗材料、染料、光催化、传感器和激光等方面都有着广泛的应用^[2-4]。当 ZnS 粒子的粒径小于其激子的玻尔半径时,

它能够呈现出明显的量子尺寸效应, 并且其光电性能也会随着尺寸和形貌的变化而变化。因此, ZnS 的制备及性能研究引起了国内外学者的广泛兴趣。迄今为止, 国内外众多科研小组已经通过不同的合成方法成功合成出 ZnS 纳米棒^[5]、纳米线^[6,7]、纳米片^[8]、纳米带^[9]、纳米管^[10]、纳米颗粒^[11,12]等低维纳米材料。与这些低维材料相比, 3D 球形纳米材料因为具有良好的摩擦性能, 在机械润滑中能够使滑动摩擦转化为滚动摩擦, 可降低部件之间的损耗, 提高产品的效

收稿日期: 2009-09-07。收修改稿日期: 2009-10-23。

北京市自然科学基金(No.4082008)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: haowang@bjut.edu.cn, Tel: 010-67392733

第一作者: 吴 晓, 女, 28 岁, 博士; 研究方向: 无机功能材料。

能和使用寿命。ZnS 球形材料还可以用来合成半导体光子晶体,并替代目前广泛使用的聚合物、硅基光子晶体^[13-14]。谢毅、白春礼小组都通过水热法成功合成了 ZnS 微米球,并发现其在紫外光下可以有效的降解罗丹明 B 等染料^[4,15-16]。

近年来,通过以零维、一维等低维度的纳米材料来构筑三维、多级纳米结构正逐渐成为新的研究热点。这些结构不仅外观新颖,同时也具有独特的光学、热学、电学、磁学、力学以及化学等方面的性质,为复杂纳米器件的构筑和集成提供了一个崭新的策略,引起了人们的广泛兴趣。将纳米颗粒自组装成单分散的球形材料已经成为现如今控制颗粒性能的一个主要方法,这种球形材料在纳米、微米电子器件,光学,催化,传感器及 2D 和 3D 排列的光子晶体等领域有着重要的应用^[17-19]。本文采用生物分子明胶作组装剂,*L*-半胱氨酸为硫源,借助水热法在 100 °C 下合成了 3D ZnS 微米球。经 FESEM 和 TEM 证明,所得到的 ZnS 微米球是由 ZnS 纳米颗粒自组装而成的 3D 多级结构。光催化实验证明明胶的使用提高了最终产物光催化性能,并经过荧光性能探讨了这种现象产生的原因。

1 实验部分

实验中所用化学试剂均为分析纯。1.0 g 明胶(天津市福晨化学试剂厂)加入到 30 mL 的去离子水中,加热并剧烈搅拌形成溶胶。将 5 mmol 醋酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,天津市福晨化学试剂厂)和 15 mmol 半胱氨酸($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{S}$,天津市福晨化学试剂厂)分别加入到明胶溶液中,搅拌均匀后,用氨水调节溶液 pH 值为 10。充分搅拌后,将所得混合溶液转移至带有聚四氟乙烯衬里的高压釜中,100 °C 下水热处理 24 h。自然冷却后,经水洗,离心分离,在 80 °C 干燥后得产物。

用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker Advance D-8X, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 石墨单色器,工作电压为 40KV,电流为 40 mA,扫描范围 2θ 为 $20^\circ \sim 70^\circ$)分析 ZnS 粉体的相结构。用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi S4800)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai-12, 加速电压 200 kV)观察粉体的晶粒尺寸和形貌。产物的吸收光谱采用 Shimadzu UV-3101PC 紫外可见光谱仪进行测定。以美国 Nicolet 公司的 Nicolet 5700 型傅里叶转换红外分光光度计测定产物的结构,室温下采用 KBr 压片。产物的荧光光谱

采用日本 Hitachi 公司 F-4500 荧光分光光度计进行了测定,室温下以 Xe 灯作为激发光源,激发波长为 295 nm。

光催化性能的测试在自制光催化反应仪中进行。该光催化反应仪上部为 400W 高压汞灯,并配有一个滤波片以滤掉可见光,下部为光催化反应器。以罗丹明 B(RhB)为目标降解物。实验时,将 0.1 g 的光催化剂加入到 100 mL, $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液中,开启电磁搅拌器,打开汞灯,以后每间隔一定时间取样一次,样品经 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分离 5 min,取上层清液,于 722 型光栅分光光度计上在 553 nm 的最大波长处测其吸光度。从样品吸光度值的变化根据 Beer-Lambert 定律 $A = \varepsilon cl$ 求得 RhB 溶液的浓度,降解率表达式为 $1 - C/C_0$,式中 C_0 和 C 分别为样品的初始浓度值和降解后的浓度值。

2 结果与讨论

图 1 为 100 °C 下反应不同时间所得产物的 XRD 图。从图中可以看出,当反应时间为 3 h 时,所得产物为非晶相。随反应时间的延长,所得产物逐渐结晶,其衍射峰分别对应 ZnS 的(100), (002), (101), (110), (103), (112)晶面,与标准卡(PDF No.80-0007)相对照可知,产物为纯六方相 ZnS。

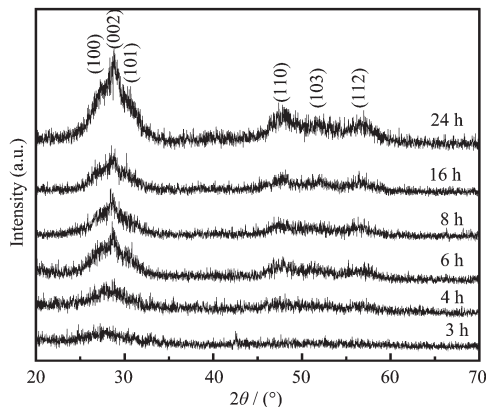
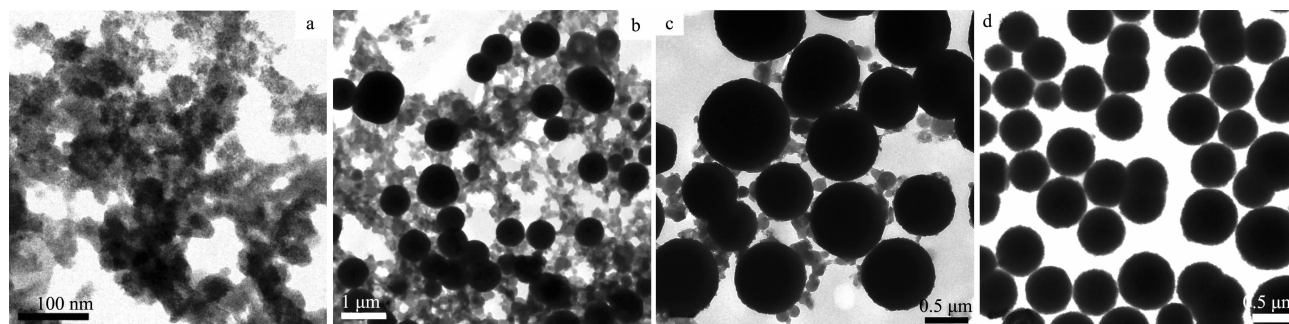


图 1 不同反应时间下样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the products synthesized at 100 °C for different time

实验发现不同反应时间对产物的形貌和尺寸有显著的影响,结果如图 2 所示。当反应时间为 3 h 时,产物为粒径不到 10 nm 的小颗粒(图 2a),根据 XRD 结果可知,此时的产物为非晶。将时间延长到 4 h 后(图 2b),所得产物大部分为粒径 40 nm 的小颗粒,但颗粒的分散性不好,团聚较严重,说明颗粒之间开始发生聚合。图中也有少量粒径约 400 nm 的



(a) 3 h; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 24 h

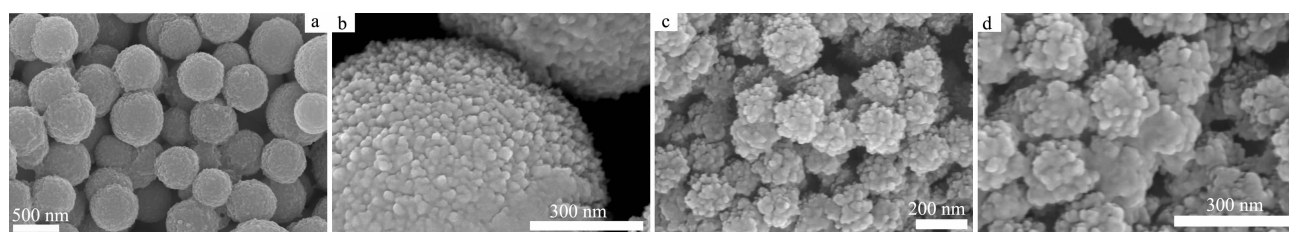
图2 不同反应时间下样品的 TEM 图

Fig.2 TEM images of the products synthesized at 100 °C for different time

微米球出现,说明一部分颗粒已经聚合成球。随反应时间从 4 h 延长到 8 h(图 2c),产物中微米球的数量逐渐增加,粒径为 40 nm 的小颗粒数量逐渐减少。反应 24 h 后,所得产物为平均粒径约 570 nm 的微米球(图 2d)。通过反应时间对产物形貌和尺寸的影响,我们初步断定反应初期形成粒径为 40 nm 的 ZnS 纳米颗粒,随反应时间的延长,这些纳米颗粒作为结构单元自组装成 3D ZnS 微米球。

图 3a 为所得 ZnS 微米球的 FESEM 图,从图中看出,产物整体形貌为粒径均一的微米球,平均粒径 570 nm,与 TEM 结果一致。高放大倍率的 FESEM 图(图 3b)显示,微米球的表面是由粒径约 40 nm 的小颗粒组成,验证了 ZnS 微米球是由 ZnS 纳米颗粒组装而成的推论。如果反应时体系中不添加明胶,所得产物仍然是纯六方相 ZnS,但形貌发生

了一定的变化。如图 3c 所示,得到的产物其形貌是近似于球形的团聚体,高放大倍率的 FESEM 显示(图 3d),这种团聚体的结构较松散,表面凹凸不平。FESEM 结果证明,明胶的使用可以促使 ZnS 纳米颗粒组装成结构紧密,表面光滑的 ZnS 微米球。明胶是一种由多种氨基酸组成的大分子聚合物,其中含有丰富的氨基(-NH₂)基团,可以通过与 Zn²⁺形成配位键包覆在 ZnS 纳米颗粒的四周,抑制了 ZnS 纳米颗粒的进一步长大。而明胶分子中的氨基基团之间还可以形成氢键,从而使 ZnS 纳米颗粒最终组装成 ZnS 微米球。当反应中没有使用明胶时,过量的 L-半胱氨酸中也含有一定量的氨基基团,但与明胶相比,小分子 L-半胱氨酸中的氨基浓度比较低,因此得到产物的形貌近似于球形,并且结构松散,表面凹凸不平。



(a) low-magnification FE-SEM image ZnS synthesized with 1.0 g gelatin; (b) high-magnification FE-SEM image of ZnS synthesized with 1.0 g gelatin; (c) low-magnification FE-SEM image ZnS synthesized without gelatin; (d) high-magnification FE-SEM image ZnS synthesized without gelatin

图3 2种 ZnS 样品的 FESEM 图

Fig.3 FESEM images of two kinds of ZnS samples

图 4 为 2 种 ZnS 样品的紫外-可见漫反射光谱。当系统中没有添加明胶时,所得到的 ZnS 颗粒在 335 nm(3.7 eV)处有一吸收带边;在有明胶存在的情况下所得到的 ZnS 颗粒在 342 nm(3.62 eV)处有一吸收带边。与 ZnS 块体材料在 328 nm(3.77 eV)处的吸收相比,2 种 ZnS 样品均发生了一定的红移。这主要是由于颗粒半径的增加,颗粒的内部应力将

会增加,这就会导致能带结构的改变,以及电子波函数重叠的增加,进而导致吸收带变窄,吸收边发生红移^[20]。

在保持其他条件不变的情况下,体系的反应温度对产物的形貌也有很大的影响,结果如图 5 所示。当反应温度升高到 130 °C 时(图 5a),产物的形貌不再是粒径均一的单分散微米球,而是粒径为 40~

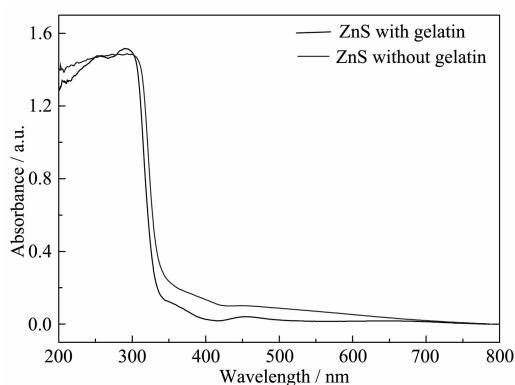
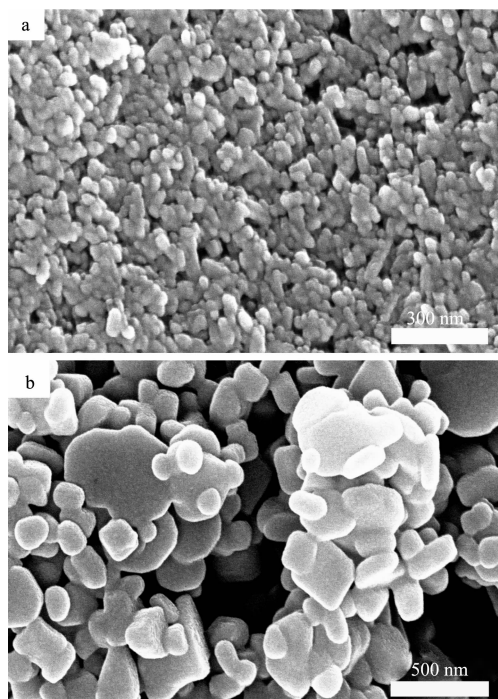


图 4 2 种 ZnS 样品的紫外-可见漫反射光谱

Fig.4 Diffusion reflection spectra of the two kinds of ZnS samples



(a) 130 °C; (b) 180 °C

图 5 不同反应温度下样品的 FESEM 图

Fig.5 FESEM images of the products synthesized at different temperature

50 nm 的纳米颗粒,这主要是由于升高温度使连接 ZnS 颗粒的明胶分子分解,分子链发生断裂,从而使 ZnS 微米球塌陷所造成的,这一结果也进一步证明了 ZnS 微米球是由 ZnS 纳米颗粒组装而成的推断 ZnS。继续升高温度到 180 °C(图 5b),发现产物由不规则的纳米颗粒组成,平均粒径约 200 nm,部分颗粒粒径达到 500 nm。说明在高温环境中,生物大分子分解后不再包覆在 ZnS 纳米颗粒的周围,ZnS 纳米颗粒发生二次生长。

图 6 为不同反应温度下得到 ZnS 的 FTIR 图。如图 6a 所示,当反应温度为 100 °C 时,所得产物在 1600,1505,1224 cm^{-1} 的红外吸收峰对应于明胶的仲酰胺键的 3 个特征峰;位于 1390 cm^{-1} 的羧基特征吸收峰也证明了氨基酸的存在^[21];3400 cm^{-1} 的吸收峰对应于吸附水的伸缩振动。当温度升高到 130 °C(图 6b)位于 1600,1505,1224 cm^{-1} 明胶特征峰消失,证明 130 °C 时明胶分子已经分解,但 1390 cm^{-1} 的羧基特征吸收峰证明溶液中仍然存在少量氨基酸。因此其产物的形貌为粒径为 40~50 nm 左右的纳米颗粒(图 5a),说明残存的有机物仍然抑制颗粒的长大。位于 3400 和 1637 cm^{-1} 的吸收峰分别对应吸附水的伸缩振动和弯曲振动。图 6c 为反应温度为 180 °C 时产物的 FTIR 图。从图中可以看出,有机物的特征峰已全部消失,证明所有的生物分子已经分解完全,而 FESEM 图也证明了 ZnS 纳米颗粒发生二次生长(图 5b)。

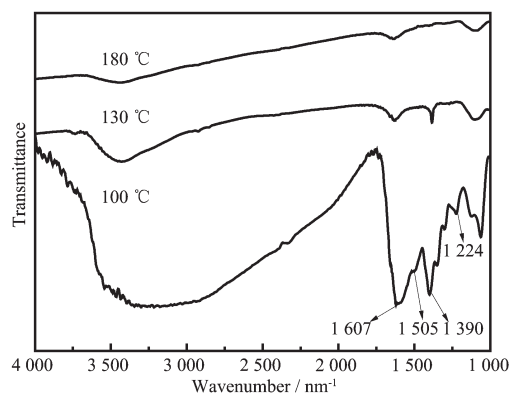


图 6 不同反应温度下产物的 FTIR 光谱

Fig.6 FTIR spectra of the products synthesized at different temperature

ZnS 的光催化性能是以罗丹明 B(RhB)为目标降解物,在紫外光下进行的。图 7 为使用明胶和不使用明胶得到 ZnS 为光催化剂时罗丹明 B 的降解图。对比实验表明,在暗态下以及无光催化剂时 RhB 基本不发生降解,表明光催化剂和紫外光为 RhB 降解的必要条件。从图 7 中可以看出,使用明胶所得粒径约 570 nm 的 ZnS 微米球具有较好的光催化效果,60 min 后 RhB 的降解率达到 92%。相同条件下,以不使用明胶得到的 ZnS 球形团聚体为光催化剂,其整个光催化过程中 RhB 的降解率明显低于以 ZnS 微米球为光催化剂时 RhB 的降解率。

由于半导体样品的光致发光和光催化性能均是在适当能量的光作用下所表现出来的一种性能,并

且均与光生载流子的产生、分离和复合动力学过程有很大关系,因此二者之间必然存在一定的内在联系。本文通过考察 ZnS 微米球与 ZnS 球形团聚体荧光发光性能的差别来解释其光催化效果的差异。如图 8 所示为 ZnS 微米球与 ZnS 球形团聚体的荧光光谱图。2 种 ZnS 产品均在 380 nm 左右产生一个荧光发光峰,这主要是由 ZnS 晶格中硫空位造成的^[22]。但与 ZnS 微米球相比,ZnS 球形团聚体的荧光峰强度非常微弱。

在光致发光过程中,表面硫空位和缺陷能够束缚光生电子,同时形成自由激子或束缚激子,并进一步产生荧光。硫空位或缺陷的浓度越大,荧光光谱强度就越高。而在光催化氧化反应过程中,硫空位或缺陷能够成为光生电子的捕获中心,从而有效地抑制了光生电子和空穴的复合,提高了半导体的光催化

效果^[23]。从图 8 可以看出,当添加明胶时,所得到的 ZnS 微米球其硫空位峰的强度要高于不添加明胶所得 ZnS 球形团聚体的硫空位峰的强度,这说明 ZnS 微米球具有更高浓度的硫空位,因此其光生电子和空穴的分离效果越强,光催化效果也就越好。

3 结 论

分别以醋酸锌和L-半胱氨酸为锌源和硫源,在明胶分子辅助下采用水热方法在 100 °C 合成了 ZnS 微米球。通过 XRD,TEM,FESEM,FTIR 对产物进行了表征,发现 ZnS 微米球是由粒径约 40 nm 的纳米颗粒组装而成的 3D 多级结构,作为组装剂的明胶对产物的形貌和光催化性能都有显著的影响。利用产物的光致发光性能解释了产物光催化性能的好坏。

参考文献:

- [1] Yu S H, Yoshimura M. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**:296-300
- [2] Zhu Y, Bando Y, Xue D, et al. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**:831-834
- [3] Yu L, Matsui H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:16002-16003
- [4] Hu J S, Ren L L, Guo Y G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:1269-1273
- [5] Chen X J, Xu H F, Xu N S, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:3100-3106
- [6] Moore D F, Zhong Y D, Wang L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:14372-14373
- [7] LI Guo-Ping(李国平), LUO Yun-Jun(罗运军). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(11):1864-1868
- [8] Fang X S, Ye C H, Peng X S, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**,**263**:263-268
- [9] Li Q, Wang C. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**,**83**:359-361
- [10] Wang X D, Gao P X, Wang Z L, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**:1732-1735
- [11] Zhang H Z, Gilbert B, Huang F, et al. *Nature*, **2003**,**424**:1025-1029
- [12] LUO Jing-Wu(罗晶武), MO Ruo-Fei(莫若飞), JIN Guo-Qiang(靳国强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(7):1084-1088
- [13] Vlasov Y A, Bo X Z, Sturm J C, et al. *Nature*, **2001**,**414**:289-293
- [14] Jiang P, Hwang K S, Mittleman D M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**:11630-11637
- [15] Yanagida S, Mizumoto K, Pac C J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**,**108**:647-654

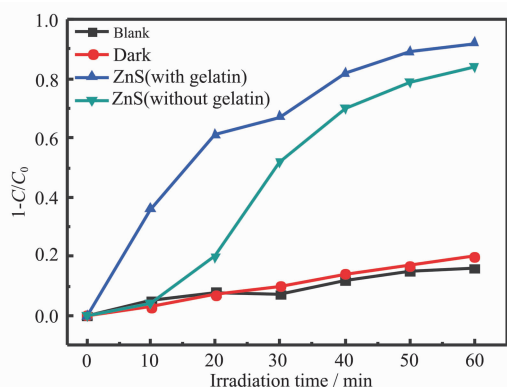


图7 紫外光下 RhB 在 2 种 ZnS 样品上的光催化降解图。催化剂投加量:1.0 g·L⁻¹,RhB 浓度:1×10⁻⁵ mol·L⁻¹

Fig.7 Photocatalytic degradation of RhB over two kinds of ZnS samples under exposure to UV light

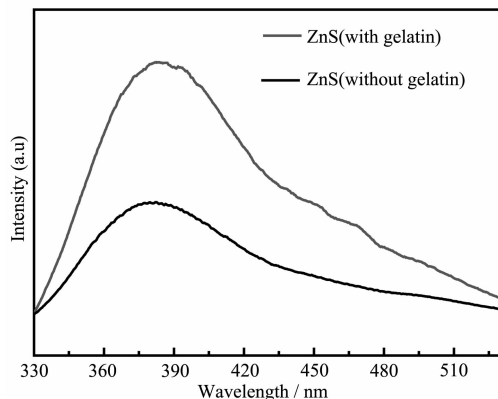


图8 2 种 ZnS 样品的 PL 光谱

Fig.8 Room temperature photoluminescence spectra of two kinds of ZnS samples

- [16]Zhao Q, Xie Y, Zhang Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**: 153-158
- [17]Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S H. *Nature*, **1997**, **386**:143-145
- [18]Caruso F, Causo R A, Mohwald H. *Science*, **1998**,**282**: 1111-1114
- [19]Casula M F, Jun Y W, Zaziski D J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:1675-1682
- [20]Fu H X, Zunger A. *Phys. Rev. B*. **1997**,**56**:1496-1508
- [21]Dean J A. *Langes Handbook of Chemistry*. 15th ed. New York: McGrawHill, **2003**.
- [22]Becher W G, Bard A G. *J. Phys. Chem.*, **1983**,**87**:4888-4893
- [23]Jing L, Qu Y, Wang B, et al. *Solar Energy Mater. & Solar Cell*, **2006**,**90**:1773-1787