

文章编号:1008-1542(2012)05-0406-05

# 水热条件下微米级球形和花状 ZnS 的制备

庞雪蕾

(河北科技大学理学院,河北石家庄 050018)

**摘要:**利用无机锌盐和硫粉分别为锌源和硫源,在水热条件下合成微米级的硫化锌(ZnS)球形颗粒,X射线衍射分析(XRD)表明所得的(ZnS)为立方晶体结构。考察了反应时间、反应温度以及不同锌源对产品形貌的影响。扫描电镜(SEM)显示材料为微米级球形颗粒,且这些颗粒是由超细颗粒自组装而成。添加表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)后得到了由纳米级薄片组成的花状 ZnS,从热力学对反应的可行性进行了分析,提出了球形和花状 ZnS 材料的形成机理。

**关键词:**硫化锌;水热法;自组装;微米球

中图分类号:O614.24 文献标志码:A

## Synthesis of micrometer-sized spherical and flowerlike ZnS

PANG Xue-lei

(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

**Abstract:** Using the inorganic zinc salt and S powder as zinc and sulfur sources separately, micrometer-sized ZnS hollow spheres were synthesized. XRD pattern indicates that as-prepared sample is cubic ZnS. The effects of reaction time, reaction temperature and different zinc sources on the morphologies were studied. SEM images show that the micro-spheres with diameters ranging from 200 to 300 nm are self-assembled by ultra-fine particles. Flower-like ZnO nanocrystals built up by nano-flakes are successfully synthesized in the presence of surfactant CTMAB. The feasibility of the reaction is discussed thermodynamically and the formation mechanism of spherical and flower-like ZnS is proposed.

**Key words:** zinc sulfide; hydrothermal method; self-assembly; microspheres

ZnS 属于直接宽带隙半导体材料,其禁带宽度为 3.68~3.80 eV,具有立方  $\beta$ -ZnS 和六方  $\alpha$ -ZnS 两种晶体结构,通过改变其中的掺杂剂可得到不同波段的高效可见光辐射,是发光材料的极佳基质之一,在电致发光和光致发光领域有着更为巨大的应用前景<sup>[1-4]</sup>。ZnS 半导体材料的制备方法很多,如  $\gamma$  射线辐射法<sup>[5]</sup>、微波辐射法<sup>[6]</sup>、气相沉积法<sup>[7]</sup>、固相法<sup>[8]</sup>、光腐蚀法<sup>[9]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[10]</sup>、水热法<sup>[11-12]</sup>、沉淀法<sup>[13]</sup>等。

由于结构、形貌和尺寸等因素对材料特性及其应用具有重要影响,因而对无机材料形貌控制的研究已经引起了广大科研者的注意。对材料形貌控制的研究不仅要求充分发挥材料的本质性质,还需要通过对无机材料的尺寸和形貌控制对其性质进行裁剪和调整。在实际应用中,荧光材料的质量很大程度上取决于粉末的粒度均匀度和颗粒形貌。为了提高性能,进一步扩大其应用,有必要对 ZnS 的形貌及尺寸大小加以控制。相比较其他方法(如高温固相法)制备微米级 ZnS 颗粒,该方法耗能高,制备出的颗粒形貌不规则,粒度分布也很宽。利用水热法制备粉体则具有独特的优势,如产物纯度高、晶化温度低、颗粒形貌及尺寸可控、分散性好。

本实验部分采用水热法在较简单工艺条件下制备出了粒径均匀的球形 ZnS 纳米粒子。实验在强碱性

收稿日期:2012-05-23;修回日期:2012-09-08;责任编辑:冯 民

基金项目:河北省自然科学基金资助项目(B2010000844);河北科技大学博士科研启动经费资助项目(000622)

作者简介:庞雪蕾(1977-),女,山东临沭人,副教授,博士,主要从事纳米材料和介孔材料的可控制备等方面的研究。

条件下进行,并分别讨论了不同的锌源、反应温度、反应时间等对 ZnS 纳米粒子尺寸和形貌的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 球形 ZnS 颗粒的制备

称取定量的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙二胺四乙酸二钠(EDTA 二钠)溶解于 30 mL 水中,磁力搅拌下直至药品溶解。再加入 3.6 g 的 NaOH 固体,搅拌至溶液澄清后,在搅拌条件下加入 0.16 g 硫磺(S),使合成体系中  $n(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{EDTA}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{S}) = 1 : 1 : 15 : 1.1$ 。再搅拌 10 min 后,转入 50 mL 反应釜中,于 160 °C 下反应 6 h,自然冷却到室温,对所得白色沉淀进行离心、洗涤,于 60 °C 干燥。

### 1.2 表征

XRD 是用日本理学 Rigaku 公司 D/MAX2500PC 旋转阳极 X 射线衍射仪(Cu 靶  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )对样品进行晶相分析,管电压为 40 kV,管电流为 150 mA,扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ 。利用 S-4800 扫描电镜观察粉体的颗粒形貌和尺寸大小。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM

实验显示产品的形貌会受实验参数的影响。图 1 为在不同温度下通过水热法制备的 ZnS 微球样品的 SEM 照片。由图 1 可以看出,在室温条件下,所得的颗粒含有少量表面粗糙的球形颗粒,但大多数为细小颗粒的聚集体(见图 1 a))。在 120 °C 的水热条件下,所得产品大部分为亚微米和微米级球,球表面非常光滑,但是其尺寸分布不是很均匀,并存在少量细小颗粒(见图 1 b))。当反应温度升高到 160 °C 时,微球的粒度分布好,且微球表面光滑(见图 1 c))。继续升温至 200 °C,得到的样品中光滑球变少,且存在大量的不规整的颗粒聚集体(见图 1 d))。这说明温度对颗粒的形貌和尺寸分布有着重要的影响,温度太低或太高都不利于规整形貌的得到。

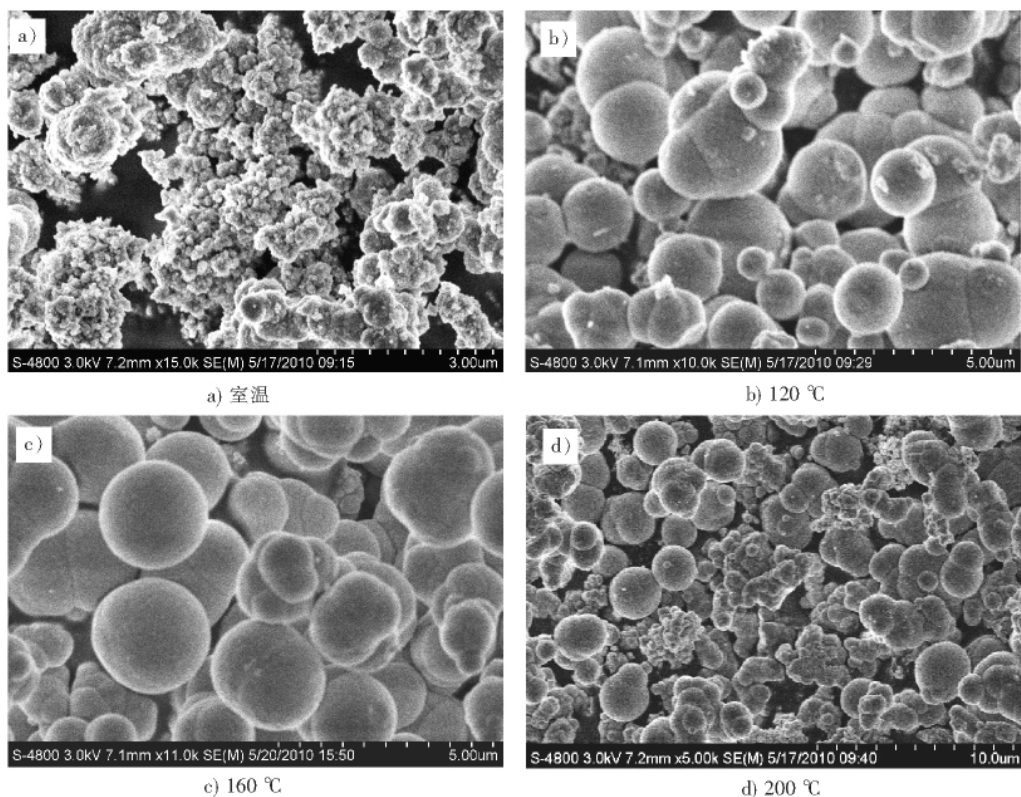


图 1 以硝酸锌为锌源在不同温度下所得 ZnS 产品的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of ZnS (with zinc nitrate as Zn source) under different reaction temperature

图2为以醋酸锌为锌源在不同反应时间下制备的ZnS微球的SEM照片。图2a)和图2b)反应时间分别为3h和12h。由图2可以看出,反应时间对样品的形貌影响不大。这说明ZnS在3h内能足够完成生长,无需延长反应时间。

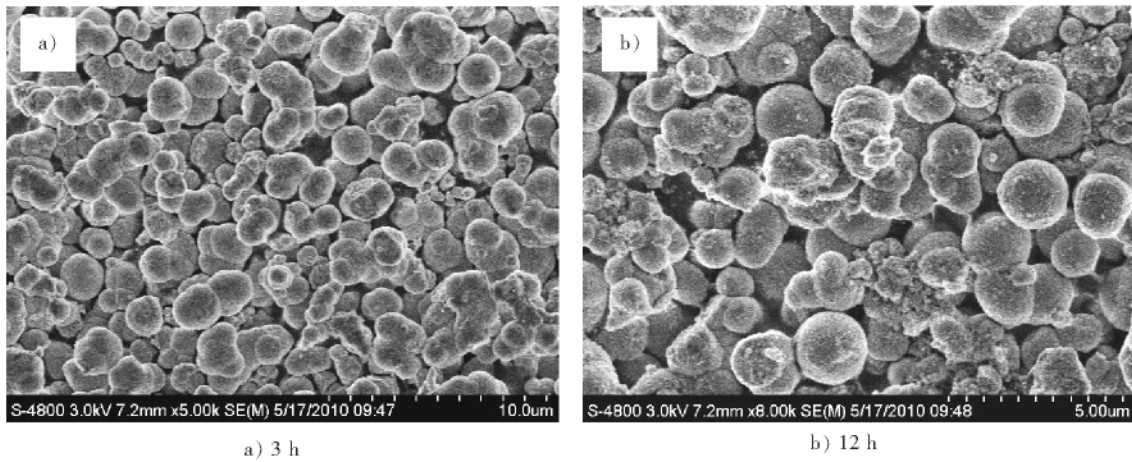


图2 以醋酸锌为锌源不同反应时间所得产品的SEM图

Fig.2 SEM micrographs of spherical ZnS (with zinc acetate as Zn source) under different reaction time

在相同的反应条件下,用等浓度的 $Zn(OAc)_2$ 和 $ZnSO_4$ 代替硝酸锌同样得到了微米级的ZnS,如图3所示。图3b)为单个ZnS微米球,从箭头所指的方向可以看出微米球为实心球;图3b)和图3d)显示出颗粒是由超细的纳米粒子自组装而成。

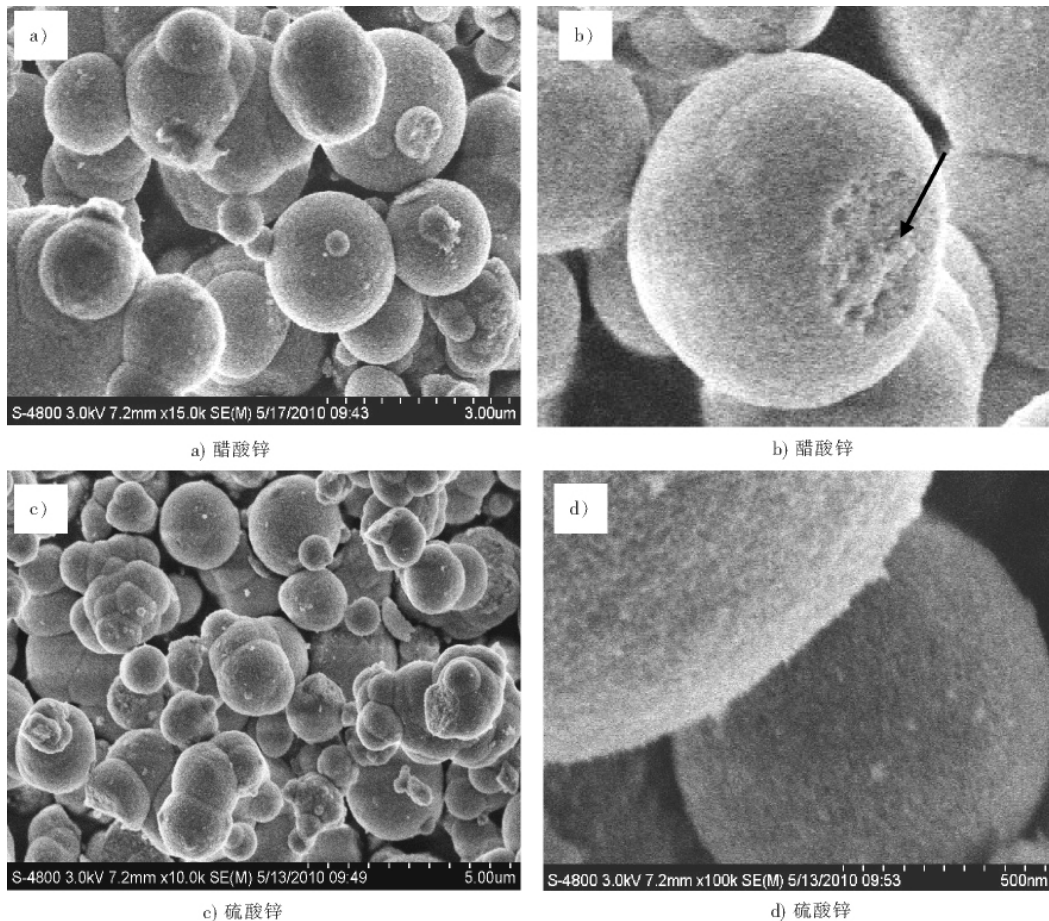


图3 以醋酸锌和硫酸锌为锌源所得产品的SEM图

Fig.3 SEM micrographs of spherical ZnS (with zinc acetate and zinc sulfate as Zn source) under different reaction time

图4为以  $Zn(OAc)_2$  为锌源的反应体系并加入 CTMAB 后所得 ZnS 样品的 SEM 图,从图4可以看到大量的花状结构。在更高的放大倍数下(如图4b)可观察到这些花状结构是由一些不太规整的厚度约为 50 nm 的纳米片组成。ZnS 这种新奇的结构文献中还未见报道。在本研究中,纳米片的形成主要是由于 CTMAB 作为结构导向剂阻止了纳米 ZnS 粒子组装成微米级球,而是使其沿特定方向生长成纳米片,再进一步自组装成花状 ZnS。另外体系的强碱性也促进了花状结构的形成。Ni 等在水热条件下得到了由纳米片组装成的花状结构的 ZnO,这种花状结构的形成主要归因于强碱性的反应体系以及适当的表面活性剂 CTMAB 的浓度<sup>[14-15]</sup>。

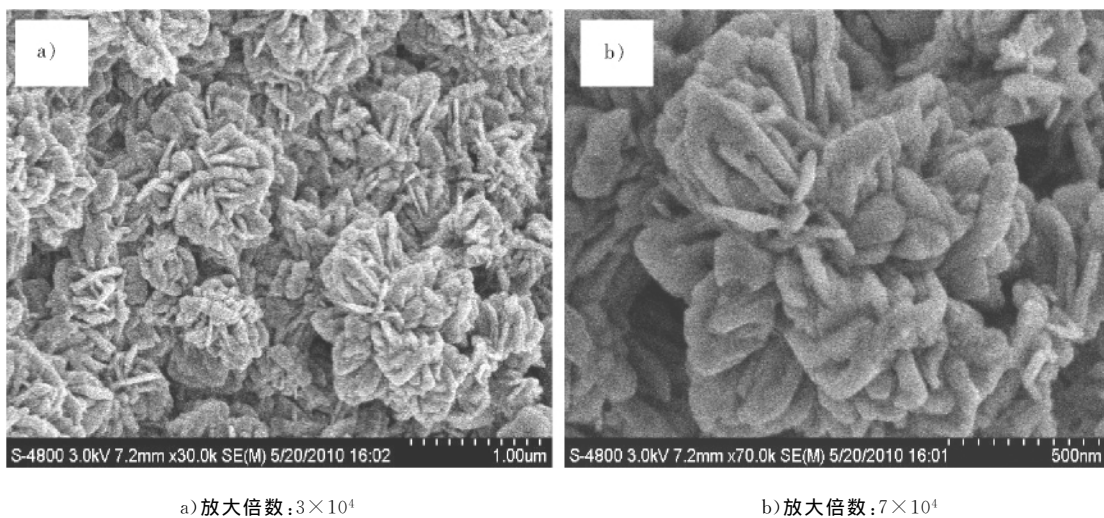


图4 以 CTMAB 为表面活性剂制得 ZnS 样品 SEM 图

Fig. 4 SEM images of ZnS with CTMAB as surfactant

## 2.2 XRD

图5为采用不同锌源所得到的 ZnS 纳米粒子样品典型的 XRD 图谱,从图谱中可以看出,各样品均在  $2\theta$  为  $28^\circ, 48^\circ, 56^\circ$  出现 3 个强衍射峰,对应 (111)、(220)、(311) 晶面,为 ZnS 的立方相闪锌矿结构,与标准图谱(JC-PDS No. 5-0566,  $a = 5.406 \text{ \AA}$ ) 十分吻合。图5中没有其他杂质峰出现,并且衍射峰尖锐,表明所制样品为立方相闪锌矿,结晶好,纯度高。在 3 个衍射图谱中衍射峰底部存在增宽现象,说明所得 ZnS 颗粒的晶粒尺寸较小。用 Scherrer 公式  $D_{hkl} = k\lambda / \beta \cos \theta$  ( $k$  为 Scherrer 常数 0.89,  $\lambda$  为入射 X 射线波长 0.154 06 nm,  $\theta$  为布拉格衍射角,  $\beta$  为衍射峰的半高峰宽) 计算晶粒尺寸。通过衍射峰宽化法可初步求得 3 个样品的晶粒垂直于 (111) 方向的晶粒粒径大约为 5 nm,这与衍射峰增宽现象吻合。在本实验条件下所得到的 ZnS 微米球,尽管阳离子源不同,但其 XRD 图谱及其衍射峰强度都是相似的,晶粒度亦相同。

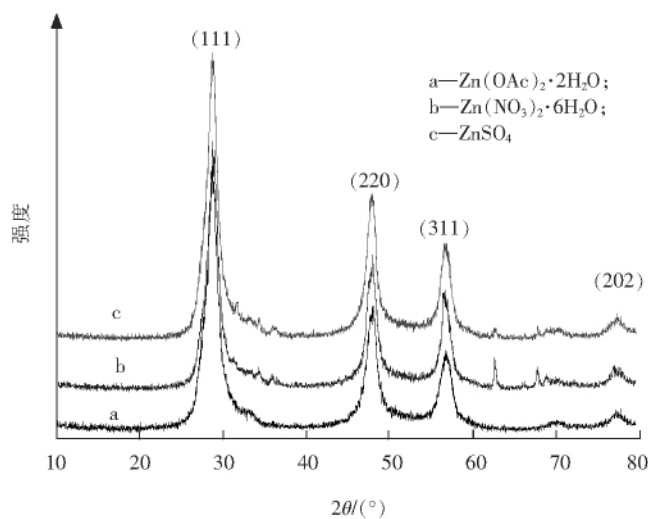


图5 利用不同锌源所得 ZnS 产品的 XRD 图

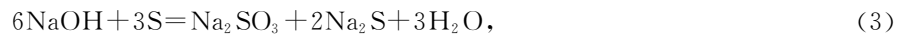
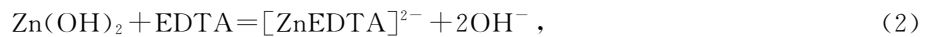
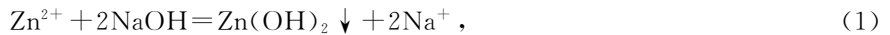
Fig. 5 XRD pattern for ZnS material using different zinc source

## 2.3 合成机理

ZnS 颗粒的形成包含 2 个步骤:较快的成核步骤和慢生长步骤。在碱性介质中,ZnS 是由反应物无机锌

盐和硫粉反应生成。具体的反应步骤如下。

$Zn^{2+}$  会与 NaOH 结合生成  $Zn(OH)_2$ , 反应式为



在加入 EDTA 二钠盐和硫粉前,  $Zn^{2+}$  首先与 NaOH 反应生成白色的  $Zn(OH)_2$  沉淀, 加入 EDTA 二钠盐后, EDTA 能与  $Zn^{2+}$  形成配位数为 4 的稳定离子  $[ZnEDTA]^{2-}$ , 实验中可观察到沉淀很快溶解, 溶液变得澄清。加入硫粉后, NaOH 与硫粉反应生成  $S^{2-}$ , 而  $[ZnEDTA]^{2-}$  配合物会解离出少量的  $Zn^{2+}$ , 当  $Zn^{2+}$  和  $S^{2-}$  浓度乘积大于 ZnS 的溶度积, 与  $S^{2-}$  就会结合成白色 ZnS 沉淀。根据 SUGIMOTO 的研究, 如果  $Zn^{2+}$  和  $S^{2-}$  离子浓度过高会由于聚集过快而产生大量的晶核, 最终颗粒形貌的规整性就会变差<sup>[16]</sup>。因此, 通过配合剂 EDTA 二钠盐的加入可以控制溶液中自由  $Zn^{2+}$  的浓度,  $Zn^{2+}$  和  $S^{2-}$  形成可溶解的 ZnS 先驱物种<sup>[17]</sup>。当溶液中  $S^{2-}$  的浓度足够大时, ZnS 晶核形成。  $Zn^{2+}$  浓度的减少进一步促使  $[ZnEDTA]^{2-}$  解离出  $Zn^{2+}$ , ZnS 晶粒继续生成, 这些纳米级小颗粒通过静电作用进一步自组装形成了亚微米球。反应在水热条件下进行更促进了式(3)的进行, 从而加快了成核和生长过程, 直至  $S^{2-}$  完全反应(实验中 S 源过量), ZnS 停止生长。和同族元素 Cd 的硫化物生长相比较, 由于 ZnS 的生成反应(式(4))的平衡常数(25 °C 时,  $K = 1.6 \times 10^5$ )比 CdS 小, 所以形成 ZnS 的初级颗粒比较小, 最终由 ZnS 纳米颗粒自组装得到的球体表面比较光滑, 而 CdS 的初级颗粒较大且得到的球体表面比较粗糙<sup>[18]</sup>。

### 3 结 语

在强碱性环境中, 以不同锌源、硫磺为原料, 以乙二醇四乙酸二钠配合剂为模板, 改变不同的反应条件, 成功合成了 ZnS 微球, 微球直径为 1~2  $\mu m$ , 所得的 ZnS 为立方晶体结构, XRD 衍射峰尖锐, 说明结晶程度很高。加入 CTMAB 后, 由于其结构导向作用得到花状结构的 ZnS。ZnS 微米球的合成使得由纳米自组装而成的 ZnS 纳米球或微米球在光学、微电子、化学以及生物领域中纳米结构的设计成为可能。

#### 参考文献:

- [1] EILERS H. Synthesis and characterization of CO<sub>2</sub>-laser-evapo-rated ZnS:Mn thin films[J]. Materials Letters, 2008, 62(6/7): 967-969.
- [2] 王 伟, 马建华, 郝彦忠. 量子点在纳米 TiO<sub>2</sub> 太阳能电池中的应用研究[J]. 河北科技大学学报 (Journal of Hebei University of Science and Technology), 2006, 27(2): 133-138.
- [3] PARK B W, CHOI N S, PARK K W, et al. White-electroluminescent device with horizontally patterned blue/yellow phosphor-layer structure[J]. Journal of Luminescence, 2007, 127(2): 531-533.
- [4] 武文俊, 郝彦忠. 纳米光电化学电池的敏化剂及其敏化机理研究[J]. 河北科技大学学报 (Journal of Hebei University of Science and Technology), 2004, 25(2): 4-9.
- [5] SOUICI A H, KEGHOUCHE N, DELAIRE J A. Radiolytic synthesis and optical properties of ultra-small stabilized ZnS nano-particles [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 422: 25-29.
- [6] ZHU J J, ZHOU M G, XU J Z, et al. Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation[J]. Materials Letters, 2001, 47(1/2): 25-27.
- [7] SANCHEZ-LÓPEZ J C, JUSTO A, FERNÁNDEZ A. Tailored preparation of quantum-sized ZnS nanoparticles by the gas-phase condensation Method[J]. Langmuir, 1999, 15(22): 7 822-7 828.
- [8] 吕蒙凯, 周媛媛, 邱子凤, 等. 一种微米级硫化锌粉末的制备方法[P]. CN: 2007100112200. 2, 2007-09-19.
- [9] OHKO Y, SETANI M. Preparation of monodisperse ZnS nanoparticles by size selective photocorrosion[J]. Chemistry Letters, 1999, 28(7): 663-664.
- [10] DONAHUE E J, ROXBURGH A, YURCHENKO M. Sol-gel preparation of Zinc sulfide using organic dithiols[J]. Material Research Bulletin, 1998, 33(2): 323-329.
- [11] 苏 宜, 谢 毅, 陈乾旺. 纳米 ZnS, CdS 水热合成及其表征[J]. 应用化学 (Chinese Journal of Applied Chemistry), 1996, 13(5): 56-57.
- [12] 赵燕禹, 倪志广, 商连弟. 液相沉淀法制备纳米硫化锌的研究[J]. 无机盐工业 (Inorganic Chemicals Industry), 2006, 38(8): 14-16.
- [13] WULED LENGGORO I, OKUYAMA K, JUAN F D, et al. Preparation of ZnS nanoparticles by electrospray pyrolysis[J]. Journal of Aerosol Science, 2000, 31(1): 121-136.

(下转第 415 页)

- thyl-2,2'-bipyridine) [J]. *J Mol Stru*, 2005, 738: 183-187.
- [3] GHOSHAL D, GHOSH A K, MOSTAFA G, et al. Succinato-bridged copper(II) supramolecular 3D framework: Synthesis, crystal structure and magnetic property[J]. *Inorg Chim Acta*, 2007, 360: 1 771-1 775.
- [4] LU X L, WU H, MA J F, et al. A series of silver coordination polymers constructed from flexible bis(benzimidazole) ligands and different carboxylates[J]. *Polyhedron*, 2011, 30: 1 579-1 586.
- [5] GUO C Y, WANG Y Y, XU K Z, et al. Crystal structures, bioactivities and fluorescent properties of four diverse complexes with a new symmetric benzimidazolic ligand[J]. *Polyhedron*, 2008, 27: 3 529-3 536.
- [6] HADADZADEH H, OLMSTED M M, REZVANI A R, et al. Synthesis, structure, spectroscopic, magnetic and electrochemical studies of  $\text{Ni}^{\text{II}}$  phen-dione complex[J]. *Inorg Chim Acta*, 2006, 359: 2 154-2 158.
- [7] GOSS C A, ABRUNA H D. Spectral, electrochemical, and electrocatalytic properties of 1,10-phenanthroline-5,6-dione complexes of transition metals[J]. *Inorg Chem*, 1985, 24: 4 263-4 267.
- [8] CALDERAZZO F, PAMPALONI G, PASSARELLI V. 1,10-Phenanthroline-5,6-dione as a building block for the synthesis of homo- and heterometallic complexes[J]. *Inorg Chim Acta*, 2002, 330: 136-142.
- [9] FUJIHARA T, OKAMUKA R, WADA T, et al. Coordination ability of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: Syntheses and redox behavior of a  $\text{Ru}(\text{II})$  complex with an *o*-quinoid moiety and of bridged  $\text{Ru}(\text{II}) - \text{M}(\text{II})$  complexes ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2003, 49: 3 221-3 226.
- [10] 韩 华, 陈志民, 王淑萍, 等. 苯二甲酸铜与 1,10-邻菲罗啉三元配合物的合成及性质[J]. 河北师范大学学报(自然科学版)(Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)), 2010, 34(1): 64-68.
- [11] 古 琴, 任祥祥, 乐学义. 咪唑并[5,6-f][1,10]邻菲咯啉-铜(II)-L-亮氨酸(L-酪氨酸)配合物与 DNA 的作用[J]. 化学通报(Chemistry), 2009, 72(9): 809-814.
- [12] YAMADA M, TANAKA Y, YOSHIMOTO Y, et al. Synthesis and properties of diamino  $\sigma$  substituted dipyrido [3, 2-a : 2', 3'] phenazine[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1992, 65: 1 006-1 011.
- [13] SHELDRIK G M. SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution[D]. Germany: Gottingen University, 1997.
- [14] SHELDRIK G M. SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement[D]. Germany: Gottingen University, 1997.
- [15] ADDISON A W, RAO T N, REEDIJK J, et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands: The crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazole-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1984, 50: 1 349-1 356.
- [16] BIRKER P J, HELDER J, HENKE G, et al. Synthesis and spectroscopic characterization of copper(I) and copper(II) complexes with 1,6-bis(2-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexane(BBDH). X-ray structure of trigonal-bipyramidal  $[\text{Cu}(\text{BBDH})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [J]. *Inorg Chem*, 1982, 21: 357-362.
- [17] KOU Y Y, TIAN J L, LI D D, et al. Oxidative DNA cleavage by  $\text{Cu}(\text{II})$  complexes of 1,10-phenanthroline-5,6-dione[J]. *J Coord Chem*, 2009, 62(13): 2 182-2 192.
- [18] RIGGIO I, VAN ALBADA G A, ELLIS D D, et al. X-ray crystal structures, spectroscopic and magnetic measurements of copper(II) and cobalt(II) halide compounds with bis(2-benzimidazolyl)alkane ligands[J]. *Polyhedron*, 2001, 20: 2 659-2 666.

(上接第 410 页)

- [14] NI Y, WU G, ZHANG X, et al. Hydrothermal preparation, characterization and property research of flowerlike ZnO nanocrystals built up by nanoflakes [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(11): 2 919-2 928.
- [15] ZHANG J, SUN L D, YIN J, et al. Control of ZnO morphology via a simple solution route [J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 4 172-4 177.
- [16] SUGIMOTO T, DIRIGE G E, MURAMATSU A. Formation mechanism of monodisperse CdS particles from concentrated solutions of Cd-EDTA complexes [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 182(2): 444-456.
- [17] SUGIMOTO T. Formation of monodispersed nano- and micro-particles controlled in size, shape, and internal structure [J]. *Chem Eng Technol*, 2003, 26(3): 313-321.
- [18] 庞雪蕾, 赵北征. 水热条件下由纳米颗粒自组装成的亚微米级 CdS 的制备[J]. 河北工业科技(Hebei Journal of Industrial Science and Technology), 2012, 29(1): 1-3.
- [19] 李跃军, 曹铁平. 二氧化钛纳米纤维的制备及光催化性质研究[J]. 河北师范大学学报(自然科学版)(Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)), 2010, 34(2): 199-202.