

快速均匀沉淀法制备纳米微粒 ZnS

杨富国^{1,2}, 朱琼霞², 方正¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083;

2. 安徽师范大学 化学与材料科学学院, 安徽 芜湖 241000)

摘要: 采用快速均匀沉淀法在水相体系中制备纳米微粒 ZnS。快速均匀沉淀法是利用酸度、温度对反应物解离的影响, 在一定条件下制得含有所需反应物的稳定前体溶液, 通过迅速改变溶液的酸度、温度来促使颗粒大量生成, 并借助表面活性剂防止颗粒团聚, 从而获得均匀分散纳米颗粒, 它具有均匀性较好、沉淀快速、冷却迅速的特点。以硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2 , 简称 TAA) 和硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) 为反应前驱体, 用一定量的浓 HNO_3 调节 pH 为 1~2, 用 0.45 μm 的微孔膜过滤, 恒温陈化一段时间成核后, 将该起始溶液迅速倒入含有表面活性剂 OP 的冷氨水中(氨水预冷至 0~2 $^\circ\text{C}$), 混合完后再继续轻微搅拌 5 min 左右, 浑浊一段时间, 离心分离并用蒸馏水、乙醇等多次洗涤, 得到无团聚、粒度分布窄、粒径为 30~40 nm 的球形 ZnS 微粒。对纳米微粒 ZnS 进行了红外光谱、荧光光谱分析, 结果表明: 该微粒无红外吸收, 在激发波长为 290 nm 时, 荧光发射峰在 350 nm 处; 该法具有实验简单、操作方便、产率高、制得的纳米微粒粒径均一等特点。

关键词: 纳米微粒; ZnS; 快速均匀沉淀法

中图分类号: O614.24

文献标识码: A

文章编号: 1005-9792(2001)03-0270-03

由于金属和半导体超细粒子具有尺寸量子化和表面效应等独特性质(如纳米 ZnS 材料具有热红外透明性、荧光、磷光等特性), 采用超细粒子对微粒子进行表面修饰以改进其性质成为目前研究的热点^[1,2]。量子尺寸的纳米颗粒及其掺杂具有独特光电特性, 主要用于传感器和高分辨显示器。20 世纪 90 年代以来, 对纳米微粒的制备方法概括起来分为三大类: 固相法、液相法和气相法^[3-5]。其中, 液相法由于具有制备形式的多样性及操作简便、粒度可控等特点而备受人们重视。近年来, 用液相法制备纳米颗粒的新方法不断涌现^[6,7], 推动着纳米材料的不断发展。为此, 作者在综合多种液相法的基础上, 提出了 1 种新的制备纳米微粒的技术——快速均匀沉淀法。其特点是利用酸度、温度对反应物解离的影响, 在一定条件下制得含有所需反应物的稳定前体溶液, 通过迅速改变溶液的酸度、温度来促使颗粒大量生成, 并借助表面活性剂防止颗粒团聚, 从而获得分散的纳米颗粒。

1 试 验

1.1 原料和试剂

硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)、硝酸锌、硝酸、氨水, 为分析纯; 表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(OP), 为化学纯; 有机试剂, 为分析纯; 实验用水, 为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

快速均匀沉淀法采用一定比例的硫代乙酰胺配制成溶液, 用一定量的浓 HNO_3 调节 pH=1~2, 用粒径为 0.45 μm 的微孔膜过滤, 恒温陈化一段时间成核后, 将该起始溶液迅速倒入含有表面活性剂 OP 的冷氨水中(氨水预冷至 0~2 $^\circ\text{C}$), 混合完后再继续轻微搅拌 5 min 左右, 浑浊一段时间, 离心分离并用蒸馏水、乙醇等多次洗涤, 得到白色硫化锌纳米微粒。

1.3 样品分析

用日本 JEM-2000CX 型电子显微镜进行粒径

收稿日期: 2000-09-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59774028); 安徽师范大学青年科研基金资助项目(2000QL33)

作者简介: 杨富国(1964-), 男, 江苏溧水人, 中南大学博士研究生, 副教授, 从事冶金物理化学研究。

及形貌分析;用 BrukerFT-IRIFS-48 型红外光谱仪进行 ZnS 红外光分析;用 RF-5000 型荧光光谱仪进行荧光分析。

2 实验结果与讨论

2.1 硫化锌微粒

用透射电子显微镜观测纳米微粒的大小和形貌(如图 1 所示)。可见,快速均匀沉淀法制得的纳米 ZnS 微粒为球状粒子,颗粒粒径分布均一,粒径为 30 ~ 40 nm。在硫化锌微粒制备过程中采用硫代乙酰胺(TAA)作为硫源,TAA 水溶液在酸性和一定温度下水解,均匀释放出 H_2S 。但采用传统的均匀沉淀法时,整个制备过程都在起始溶液中进行^[8]。由于 TAA 释放硫源是缓慢进行的,使得溶液过饱和度不太高时会产生晶核并逐渐生长,因此,制得的颗粒粒径较大(一般在 100 nm 以上),而且由于酸度的影响,使得沉淀得率不高。为了克服传统方法中存在的缺点,采用了新的方法(即快速均匀沉淀法):首先制得含有所需反应物的稳定前体溶液,然后将之迅速分散到预冷的氨水中。其特点在于:

a. 具有较好的均匀性。均匀沉淀法的关键是作为沉淀反应物的组分 A 和 B 分布均匀,由于 TAA 均匀水解,使得前体溶液中反应物金属离子(组分 A)与硫源(组分 B,主要包括 H_2S , HS^- 和 S^{2-})分布很均匀。在前体溶液被分散的短暂过程中二者仍保持相对均匀性,因此,该方法实际上保持了均匀沉淀法的特点。

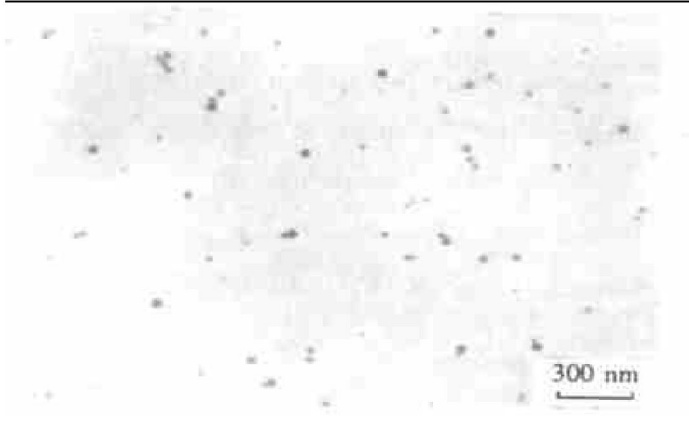


图 1 纳米微粒 ZnS 的电镜照片

b. 沉淀快速。一定浓度的氨水迅速消除了阻碍沉淀生成的酸效应,这不但使胶粒大量生成,而且得率大大提高。在本方法中,使用氨水有 2 个突出的优点:一是氨水作为碱性溶液并不引入其他杂金属离

子;二是氨水的碱性较弱,不易产生氢氧化物等杂质。

c. 冷却迅速。前驱体液分散于预冷液中,无明显的温度梯度,并且降低了沉淀的溶度积(K_{SP}),使相对过饱和度更大,生成的粒子更多,粒径更小。

2.2 表面活性剂体积分数对纳米微粒粒径的影响

在制备 ZnS 纳米微粒的过程中,若不加表面活性剂(OP),其粒径在 50 nm 左右(有较多团聚);加入不同量的表面活性剂,可得到不同粒径的纳米微粒。当表面活性剂加入量过少时($\varphi < 0.5\%$),生成的纳米微粒反而大于不加表面活性剂时的微粒粒径(70 nm 左右,团聚)。这可能是由于表面活性剂的体积分数太小,不足以完全包裹生成的纳米微粒,反而由于表面活性剂 OP 的高分子长链对微粒的搭桥作用,使微粒易于接触长大。当加入表面活性剂的量适当时,对生成的纳米微粒起有效的包裹作用,可以防止微粒的聚集长大,从而获得较小的纳米微粒;当加入表面活性剂的体积分数较大时,对生成的纳米晶核迅速包裹,从而阻碍晶核进一步生长,获得粒径更小的纳米微粒。

2.3 硫化锌纳米微粒的光谱性质

为了了解所获硫化锌纳米微粒的光谱性质,对试样进行了红外光谱分析、荧光分析。硫化锌纳米微粒的红外光分析图谱及荧光发射图谱如图 2 和图 3 所示。

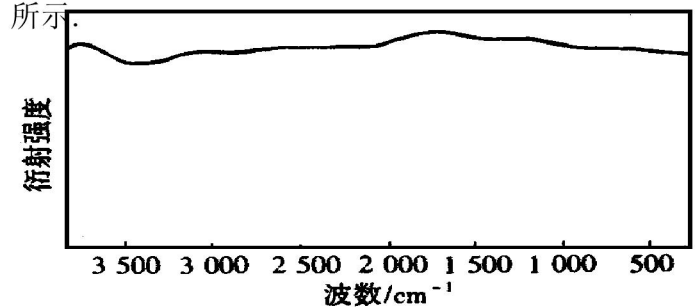


图 2 纳米微粒 ZnS 的红外光谱图

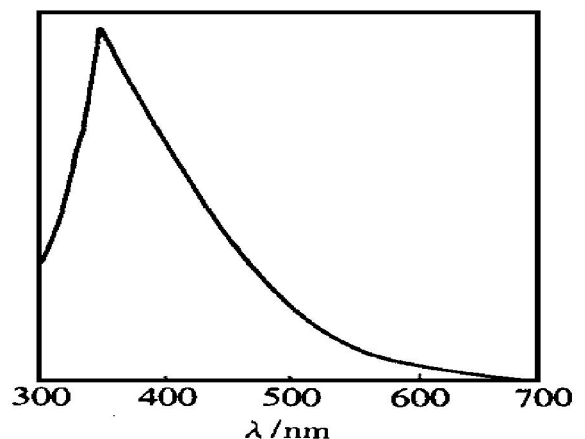


图 3 纳米微粒 ZnS 的荧光发射图谱

由图 2 可见, 在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 处基本无吸收峰, 表明该 ZnS 纳米微粒具有热红外透明性^[2], 作为颜料, 其对涂料红外隐身性能不产生负面影响, 掺杂和包覆发射率低的金属颗粒有利于研制兼容性能良好的宽波段隐身涂料, 试样在 $420\sim 460\text{ cm}^{-1}$ 处无对应于 Zn-O 的拉伸振动峰, 表明试样稳定性好, 无氧化现象发生.

图 3 为激发波长为 290 nm 时 ZnS 纳米微粒的荧光发射图谱. 可见, 其发射峰在 350 nm 处. 荧光的产生归因于纳米微粒表面限域的电子和空穴的有效复合.

3 结 论

a. 快速均匀沉淀法综合了各种沉淀法的特点, 提高了溶液浓度, 降低了反应温度, 消除了酸效应, 减少了反应时间.

b. 在适当条件下, 使得溶液中可迅速大量成核并保持溶液中反应组分分布相对均匀, 从而获得了无团聚、粒度分布窄、粒径为 30~ 40 nm 的球形 ZnS 微粒.

该微粒无红外吸收, 在激发波长为 290 nm 时, 荧光发射峰在 350 nm 处. 该法具有实验简单、操作方便、产率高和制得的纳米微粒粒径均一等特点.

参考文献:

- [1] 张立德, 牟季美. 纳米材料学[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994.
- [2] 赵 康, 刘正堂. CVD 法制备 ZnS 的生长率均匀性研究[J]. 功能材料, 1998, 29(1): 58-61.
- [3] YIN Ya-dong, XU Xing-ling. Synthesis of cadmium sulfide nanoparticles in situ using γ radiation[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1998, 10(6): 1641-1644.
- [4] 庞 华, 邓江宁, 张宝金, 等. 快速凝固 Al-Fe-V-Sr-Nd 合金中纳米相转变动力学[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(4): 487-490.
- [5] 尹邦跃, 王零森, 林健凉, 等. YCe-TZP 陶瓷的低温时效[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2000, 31(4): 334-337.
- [6] 桑高斌, 古映莹, 唐爱东, 等. 添加剂对锰锌铁氧体纳米晶水热制备的影响[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2000, 31(4): 327-329.
- [7] 余家国, 赵修建. 溶胶-凝胶工艺制备的 TiO₂ 纳米薄膜及其表面结构[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(4): 815-820.
- [8] Matijevic E, Wilhelmy D M. Preparation and properties of monodispersed spherical colloidal particles of cadmium sulfide[J]. J Colloid Interface Sci, 1982, 86(2): 476-478.

Preparation of nanoparticles ZnS by quick homogeneous precipitation

YANG Fu-guo^{1,2}, ZHU Qiong-xia², FANG Zheng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. College of Chemistry and Material Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China)

Abstract: The nanoparticles ZnS were prepared by the method of quick homogeneous precipitation, which makes use of acidity and temperature affecting the disintegrate of reactant, and in stable condition, acquires a solution of stable precursors. Changing acidity and temperature of solution quickly produces a great quantity of particles, prevents reunite of the particles by surfactant, and at last obtains nanoparticles with homogeneous and disperses. It has good homogeneous, quick precipitate and rapid cooling. Take TAA and Zn(NO₃)₂ as raw material by use of HNO₃ adjusted pH for 1~ 2, filtered with 0.45 μm film after nucleation, put primary solution into cold NH₃•H₂O with surfactant OP(0~ 2 °C), stir it for 5 min, react for some time. Spherical nanoparticles ZnS were obtained with size of 30~ 40 nm and a narrow grain size distribution by surfactant OP. IR and fluorescence properties of this ZnS were studied. The results show that IR of ZnS nanoparticles has no absorption. When stirred wavelength is 290 nm, fluorescence emission wavelength is 350 nm. The method is simple in preparing the sample and convenient in operation.

Key words: nanoparticle; ZnS; quick homogeneous precipitation method