

纳米硫化锌的制备及光谱分析

李亚玲^{1,2}, 王玉红², 甄崇礼³

1. 北京印刷学院印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京 102600
2. 北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029
3. 新加坡纳米材料科技有限公司, 新加坡 049889

摘要 采用超重力反应结晶法制备了纳米硫化锌粒子, 并通过透射电子显微镜(TEM)、X射线粉末衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和X射线能谱仪(EDX)对纳米硫化锌的形貌、结构、组成和光谱性能进行了细致分析。结果表明: 超重力反应结晶法制备的纳米硫化锌粒子为球形, 平均粒径为 42 nm; XRD 图谱表明纳米硫化锌呈现较好的闪锌矿晶型; XPS 能谱表明纳米硫化锌的 S(2p) 的电子结合能为 162.6 eV, Zn 的 2p_{3/2}, 2p_{1/2} 的电子结合能分别为 1 021.4, 1 044.6 eV。红外光谱研究表明纳米硫化锌在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内具有良好的红外透过率。紫外-可见光谱研究发现纳米硫化锌在 200~340 nm 的紫外区域有较强的吸收, 其禁带宽度为 3.57 eV。EDX 能谱表明该法制备的纳米硫化锌具有较高的纯度。

关键词 硫化锌; 纳米材料; 超重力旋转床反应器; 光谱分析

中图分类号: TQ132.4; O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)09-1890-04

引言

硫化锌(ZnS)是 B- A 族直接跃迁型半导体化合物, 在 8~12 μm 波长范围内具有良好的红外透射率, 并有高的熔点, 可用作红外窗口材料, 已广泛用于制作光抗反射镀膜、大功率红外激光窗口和红外吊舱窗口以及导弹光罩等^[1]。纳米硫化锌颗粒的制备方法多种多样^[2-13], 本文采用超重力反应结晶法(RPBR, rotating packed bed reactor)制备纳米硫化锌粒子^[14, 15], 并对其粒径大小、晶体结构、表面原子状态、UV-Vis 漫反射光谱、IR 光谱等性能进行了测试及分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

FTIR-8400 型红外光谱仪(日本岛津公司); UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); H-800 型透射电子显微镜(日本 HITACHI 公司); XRD-2000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司); X 射线光电子能谱仪(ESCA), (英国 VG Scientific Ltd.); AN10000 型 X 射线能谱仪(Link 公

司); 硝酸锌(分析纯, 北京益利精细化学品有限公司); H₂S 气体(纯度 99.9%, 北京市北氧特种气体研究所)。

1.2 纳米硫化锌粉体的制备

配置一定浓度的硝酸锌溶液, 加入循环釜, 开启超重力旋转填充床和循环泵使溶液在设备及管路中循环, 用 1:1 的盐酸调节溶液的 pH 值, 开启加热控制装置待体系达到设定温度后, 通入硫化氢气体进行反应, 反应结束后将产物置于料桶中密封, 室温陈化 48 h 后, 上层清液倾去, 下层料浆抽滤, 用蒸馏水洗涤滤饼, 置于恒温干燥箱中于 105℃ 干燥 6~7 h。最后经研磨、过筛(200 目)制得纳米硫化锌粉体样品。

2 结果分析

2.1 TEM 分析

取少许样品分散到异丙醇中, 超声分散 15 min, 滴到涂有碳膜的铜网上, 观察其电镜照片如图 1 所示。从电镜照片分析可知, 产品粒子成球形, 分散性较好, 团聚现象不明显。在几张不同区域摄取的电镜照片中选出约 200 个有代表性的粒子测量粒径, 通过计算可知该样品平均粒径为 42 nm。

收稿日期: 2006-03-28, 修订日期: 2006-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20236020), 教育部科学技术研究重大项目(重大 0202)和新加坡纳米材料科技公司项目(S2001-04)资助

作者简介: 李亚玲, 女, 1975 年生, 北京印刷学院印刷包装材料与技术北京市重点实验室助理研究员 e-mail: liyalin@bigc.edu.cn

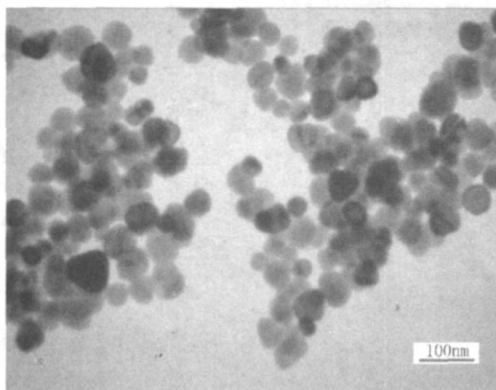


Fig 1 TEM photo of nano-ZnS powder

2.2 XRD 分析

硫化锌存在两种同质异构体,一种为闪锌矿结构,亦即立方硫化锌(β -ZnS)结构;另一种为纤维锌矿结构,亦即六方硫化锌(α -ZnS)结构^[16]。在硫离子产生速率很低的情况下容易形成 α -ZnS和 β -ZnS的混合物^[8]。而硫化锌各种优越性能的发挥主要利用其闪锌矿结构。

图2是超重力反应结晶法制备的纳米硫化锌样品的X射线衍射谱图。图中3个最强峰分别位于 28.52° 、 47.48° 和 56.35° ,与JCPDC卡(No. 050566)上的 28.56° 、 47.51° 和 56.29° 基本一致。这些值分别对应于 β -ZnS晶体的 $\{111\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{311\}$ 面,因此认为超重力反应结晶法制备的纳米硫化锌具有明显的体立方相结构,其晶胞参数 $a=0.357\text{ nm}$ 。衍射峰尖锐,说明样品的晶型较完整。

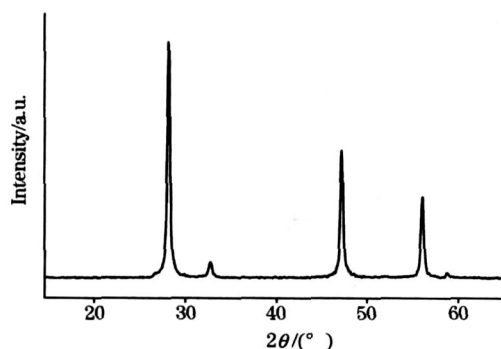


Fig 2 XRD pattern of nano-ZnS powder

2.3 XPS 分析

利用X射线光电子能谱仪可以得知粒子的表面原子状态。图3是在Mg K α X射线激发条件下测得的硫化锌样品的S(2p)和Zn(2p)的XPS光谱,以脂肪酸中C(1s)作为标准进行荷电校正。图3(a)表明S(2p)的电子结合能为162.6 eV,图3(b)表明Zn的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的电子结合能分别是1021.4和1044.6 eV。与文献^[10]值基本一致。

2.4 IR 分析

图4为纳米ZnS粉末的红外光谱图。图中1627、3401 cm^{-1} 对应于水分子(毛细孔水,表面吸附水、结构水)的吸收峰,前者是H—O—H的弯曲振动,与游离水(毛细孔水,表

面吸附水)有关;后者是反对称的O—H的伸缩振动,与结构水和游离水有关。事实上,粉体吸收水分是不可避免的。样品在 $420\sim 460\text{ cm}^{-1}$ 无对应于Zn—O拉伸振动峰,说明样品稳定性好,无氧化现象发生。结果与2.3XPS测试得到的结果吻合。除水的吸收峰外在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 基本无吸收峰,表明该ZnS粉末具有良好的红外透过率。

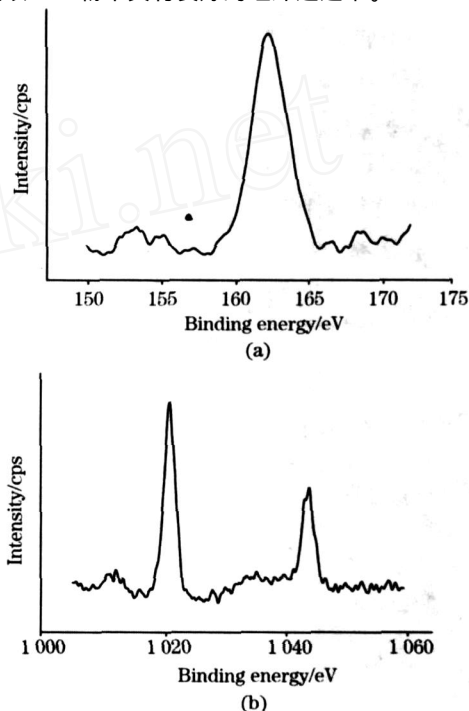
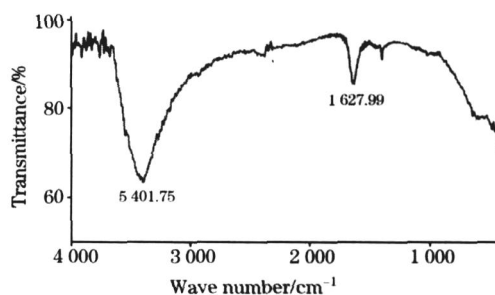
Fig 3 XPS spectra of nano-ZnS powder
(a): S(2p); (b): Zn $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ 

Fig 4 IR spectrum of nano-ZnS powder

2.5 UV-Vis 分析及禁带宽度

紫外-可见吸收光谱可观察能级结构的变化,通过吸收峰位置变化可以考察能级的变化。图5为纳米硫化锌粉末样品的紫外吸收谱图。由图5可知,硫化锌在 $200\sim 340\text{ nm}$ 波长范围内对紫外光有较强吸收。

直接带隙半导体光跃迁公式为^[17]

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中 α 为物质的吸收系数, $h\nu$ 为入射光子的能量, E_g 是能隙, C 是常数。对于给定的样品,吸收系数 α 与吸光度 A 等价,由吸收光谱作 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 图(见图6),得到线性吸收

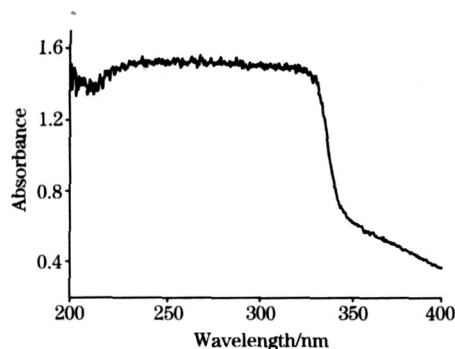
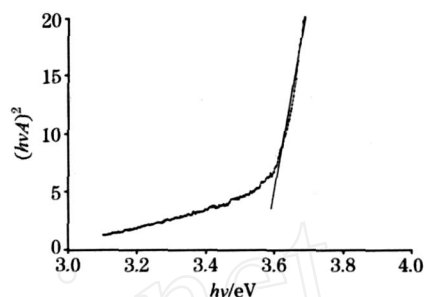


Fig 5 UV-Vis absorption spectrum of nano-ZnS powder

Fig 6 The $(h\nu A)^2$ vs $h\nu$ curve of nano-ZnS powder

边^[18]。将吸收边的线性关系延伸到与能量轴相交,可得 ZnS 粉末的禁带宽度为 3.57 eV,与文献报道^[1]基本一致。

2.6 EDX 分析

制备硫化锌的过程中,整个体系处于强酸环境,设备及管路虽然采取了抗腐蚀措施,但长期接触还是容易受到腐蚀产生 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 等杂质离子,与通入的硫化氢气体在非强酸环境下,产生黑色 FeS 沉淀,影响产品的白度和纯度。为此利用 Link 公司的 AN10000 型 X 射线能谱仪(扫描电镜附件)对产品进行分析,可知产品由 Zn 和 S 元素组成,没有其他杂质元素如 Fe 等出现,说明超重力反应结晶法制备的纳

米硫化锌纯度较高。

3 结 论

超重力反应结晶法制备的纳米硫化锌粉体呈现闪锌矿晶型,平均粒径 42 nm,粒度分布均匀,分散性好,纯度较高,禁带宽度为 3.57 eV,具有良好的红外透过率,在 200~340 nm 波长范围内对紫外光有较强的吸收。该法制备纳米硫化锌工艺简单,反应速度快,具有很好的产业化前景。

参 考 文 献

- [1] HUANG Shu-wan(黄书万). Optoelectronics Materials(光电材料). Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers(上海: 上海科学技术出版社), 1987.
- [2] Nanda J, Sapra Sameer, Sarma D D. Chemistry of Materials, 2000, 12(4): 1018.
- [3] Sun Xiaolin, Hong Guangyan. Chinese Chemical Letters, 2001, 12(2): 187.
- [4] Wang L P, Hong G Y. Materials Research Bulletin, 2000, 35: 695.
- [5] GUO Guang-sheng, LIU Ying-rong, WANG Zhi-hua(郭广生, 刘颖容, 王志华). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2000, 16(3): 492.
- [6] Qian Yitai, Su Yi, Chen Qianwang, et al. Materials Research Bulletin, 1995, 30(5): 601.
- [7] NIE Fur-de, ZENG Gui-yu, YIN Li-sha, et al(聂福德, 曾贵玉, 尹莉莎, 等). Materials Science and Technology(材料科学与工艺), 2002, 10(2): 160.
- [8] Zhang Yining, Narayan Raman, Joseph K. Bailey, et al. The Journal of Physical Chemistry, 1992, 96(23): 9098.
- [9] Jiang Xuchuan, Xie Yi, Lu Jun, et al. Chemistry of Materials, 2001, 13: 1213.
- [10] Xu Jianfeng, Ji Wei. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18: 115.
- [11] CHEN Shuang, LIU Wei-min(陈爽, 刘维民). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(3): 472.
- [12] Richard Williams, Yocom P N, Stofko F S. Journal of Colloid and Interface Science, 1985, 106: 388.
- [13] HUANG Xiao-bin, MA Ji-ming, CHENG Hu-min, et al(黄宵滨, 马季铭, 程虎民, 等). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1997, 14(1): 117.
- [14] LI Ya-ling, WANG Yu-hong, CHEN Jian-feng, et al(李亚玲, 王玉红, 陈建峰, 等). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2003, 18(6): 1362.
- [15] Chen Jianfeng, Li Yaling, Wang Yuhong, et al. Materials Research Bulletin, 2004, 39(2): 185.
- [16] MA Ru-zhang, JIANG Min-hua, XU Zu-xiong(马如璋, 蒋民华, 徐祖雄). Introduction to Functional Materials(功能材料学概论). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 1999.
- [17] Ekimov A I, Onushechenko A A. Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, 1984, 40: 1136.
- [18] LI Jie, ZHOU He-feng, HAO Yu-ying, et al(李洁, 周禾丰, 郝玉英, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 235.

Preparation and Spectra Analysis of Nano-ZnS

LI Ya-ling^{1,2}, WANG Yu-hong², Jimmy Yun³

1. Lab of Printing and Packaging Material and Technology, Beijing Area Major Lab, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China
2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology; Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China
3. Nanomaterials Technology Pte. Ltd., Singapore 049889, Singapore

Abstract The nano-zinc sulfide was prepared in RPBR (rotating packed bed reactor) using zinc nitrate and hydrogen sulfide as the raw materials. The size and morphology, crystal structure, composition and optical properties of the nano-zinc sulfide were analyzed by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), UV-visible spectrophotometer and energy dispersive X-ray detector (EDX). The results show that the nano-zinc sulfide particles are spherical and their average size is about 42 nm. The XRD pattern shows that the nano-zinc sulfide is in a good sphalerite crystal phase. The XPS spectra show that the binding energy of the S (2p) is 162.6 eV, while those of the Zn 2p_{3/2} and 2p_{1/2} are 1021.4 and 1044.6 eV respectively. The IR spectrum shows that the nano-zinc sulfide has good transmittance within the wavelength number range from 400 to 4000 cm⁻¹. The UV-Vis spectrum shows that the nano-zinc sulfide has strong absorption within the wavelength range from 200 to 340 nm. The optical gap of the nano-zinc sulfide is 3.57 eV by calculation. The EDX spectrum shows that the nano-zinc sulfide has high purity.

Keywords Zinc Sulfide; Nanomaterials; Rotating packed bed reactor; Spectra analysis

(Received Mar. 28, 2006; accepted Jun. 28, 2006)

敬告读者、作者

为了《光谱学与光谱分析》杂志实现电子数据化运作,《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpx.com)自2006年底开通以来,得到了广大作者和读者的广泛关注。截止2007年6月20日,在190天内网页浏览量达21435人次,平均每日浏览量112人次。网站作为一个电子化平台,不仅提高了本刊在稿件接收、审稿、传递过程中的效率,而且进一步地扩大了《光谱学与光谱分析》与作者、读者的交流和互动。通过网上投稿、查询、检索、游览等功能实现更加方便、快捷。从而为《光谱学与光谱分析》逐步实现数字化期刊编辑迈出了可喜的一步。由于我们在网站建设、管理方面经验不足,欢迎广大作者和读者给我们提出建议,以便我们及时地改进和提高服务质量,我们大家共同努力把期刊办得更好!

网站开通后,我们还兼收从邮局和电子邮件投稿,算是过渡阶段。为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊在2007年7月1日以后,不再接收以邮寄方式或e-mail方式的投稿,只收网上在线投稿。要求作者在论文的内容上必须是光谱专业的;必须有创新,并注明有国家级和国家自然科学基金资助;中文摘要300个汉字及2200个印刷符号、相当于300~350个英文单词的英文摘要为宜;另请本刊编委或著名专家推荐您的文章。多谢爱护和关注本刊的广大作者、读者的理解与支持,并请相互转告。

光谱学与光谱分析期刊社
2007年6月