

ZnS/PbS 核壳结构微球的制备和表征

王寅珏

(健雄职业技术学院 生物与化学工程系, 江苏 太仓 215411)

摘要:用简单两步法制备 ZnS/PbS 核壳结构复合微球,采用 SEM、EDS、TEM、XRD、FT-IR 和固体紫外等测试手段对核壳结构复合微球样品进行性能表征,发现所得复合微球由 ZnS 核和 PbS 壳构成,其平均粒径约为 8 μm ;而且具有中空结构的 ZnS 微球表面被很多细小的 PbS 颗粒包覆形成核壳结构。UV-vis 表明 ZnS/PbS 核壳结构复合微球在紫外-可见光区都有良好的吸收,说明其在光电器件领域中将会有很好的发展前景。另外,还探讨了复合微球形成的机理。

关键词:金属硫化物;复合物;空心微球

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2013)02-0067-06

目前核壳结构材料及其空心结构因有特殊的结构和独特的性能已引起物理、化学及材料科学等领域的广泛关注。核壳结构材料在电学、磁学、光学、催化、机械和电化学等方面显示了优良的物理和化学性能^[1]。由于半导体材料在光、电和光电子等领域有着潜在的应用^[2-5],因此在已合成出大量不同类型的核壳结构材料中研究者特别钟情于一种半导体材料表面包裹另一种半导体材料的研究。

半导体材料的结构对其性质有很大的影响,可以用各种不同的方法合成出形貌各异的半导体核壳结构材料。周建安和李冬梅等^[6]用微乳液法制得了 CdS/ZnS 核壳结构纳米微粒,发现在具有合适的壳层厚度(0.3~0.4 nm)时,其荧光量子产率大大增加,显著提高其发光效率。Dmitri V. Talapin 等^[7]人制备了 PbSe/PbS 核壳结构的纳米线,加入不同的表面活性剂可以得到直的、分叉的、之字状和螺旋状等不同的形貌,研究发现增加壳层可大大提高纳米线的稳定性。Yunhui S 和 Jun C 等^[8]通过简单的一步水热法合成 ZnS 核,再将其作为软模板利用阳离子交换的原理制备出来的 ZnS/PbS 和 ZnS/CuS 核壳结构复合球具有光学性能。

本实验以非均相回流法制备的 ZnS 空心微球为模板,利用简单的阳离子交换法制备 ZnS/PbS

核壳结构微球。其基本思路是:利用锌离子和铅离子在水溶液中溶解度不同而实现离子交换。这种简便的方法不需要任何复杂的仪器,也不需要添加任何的表面活性剂,并且可以推广发展到其他领域和金属硫化物复合材料的制备,具有很好的应用前景。

1 实验部分

1.1 药品和试剂

蒸馏水,乙醚(分析纯,南京制剂厂),硝酸铅(分析纯,南京制剂厂),硫代乙酰胺(分析纯,国药制剂厂),乙酸锌(分析纯,南京制剂厂)。

1.2 仪器和设备

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂),H-1650 高速台式离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司),BS124S 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司),DZF-6051 型真空干燥箱(上海一恒科技有限公司),S4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司),D/max2500 型 X 射线衍射仪(日本理学公司),JEM-100CXII 型透射电子显微镜(日本电子公司),UV-2450 型紫外-可见分光光度计(日本理学公司),Nexus470 型 FT-IR 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。

收稿日期:2013-04-16

作者简介:王寅珏(1985-),女,江苏太仓人,助教,硕士,主要研究方向为化学品分析与检验。

1.3 实验步骤

1.3.1 ZnS 核的制备

称取 2.4 g 硫代乙酰胺加入到 80 mL 的乙醚中搅拌使之溶解形成溶液 A;另取 3.7 g 乙酸锌溶于 20 mL 蒸馏水形成溶液 B,将 A、B 溶液分别加入到 250 mL 带有回流装置的三颈烧瓶中,在磁力搅拌的同时,加热使反应系统处于微沸回流状态。持续一定时间后将反应混合液自然冷却到室温,再将产物进行离心分离,用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,最后置于 50 °C 真空干燥箱中干燥 8 h,得白色固体粉末待用。

1.3.2 ZnS/PbS 核壳结构微球的制备

称取适量的 ZnS 样品溶于 50 mL 蒸馏水中,室温下磁力搅拌 15 min,加入 50 mL 0.04 mol/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,温度上升到 40 °C,磁力搅拌一定时间后将反应混合液自然冷却到室温,再将产物进行离心分离,用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,最后置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 4 h,得到黑色产物。

1.4 表征手段

1.4.1 FT-IR 表征

红外光谱采用 KBr 压片方法测定:将预先经过研磨和脱水脱氧处理的 KBr 压片,测背景谱图;然后采用固体溴化钾(KBr)压片法,取待测样品与 KBr(1:200~300)放在玛瑙研钵中研磨并充分搅拌,放入模具中压制成透光薄片,进行傅立叶红外光谱分析,扫描范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 0.9 cm^{-1} 。

1.4.2 固体紫外性能测试

样品的固体紫外光谱采用 BaSO_4 压片方法测定:将分析纯的 BaSO_4 压片,测背景谱图;然后取待测样品与 BaSO_4 (1:50~100)放在石英表面皿上压片(使待测样品位于表面皿的中心),在日本岛津公司的 UV-2450 型紫外光谱仪上测定,分辨率 1 nm,扫描范围为 $200 \sim 800 \text{ nm}$ 。

1.4.3 XRD 表征

X 射线衍射谱图由 D/max2500VB3+/PC X 射线衍射仪(Japan)记录,将产物均匀地平铺在玻璃底板上用 X 射线衍射仪测定,扫描角度(2θ),角度 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率 $8^\circ(2\theta)/\text{min}$,管电压 40 kV,管电流 50 mA,Cu Ka 射线源。

1.4.4 SEM 和 EDS 表征

将少量待测样品用无水乙醇分散后,用滴管吸取一滴分散在铜板上,晾干后在真空下喷金,用

S4800 场发射扫描电子显微镜观察表面形态并拍照,用能谱仪分析样品所含的元素。

1.4.5 TEM 表征

取少量的待测样品用乙醇分散后,超声 10 min,用滴管吸取一滴滴在铜网上晾干,然后用透射电镜观察其形貌。

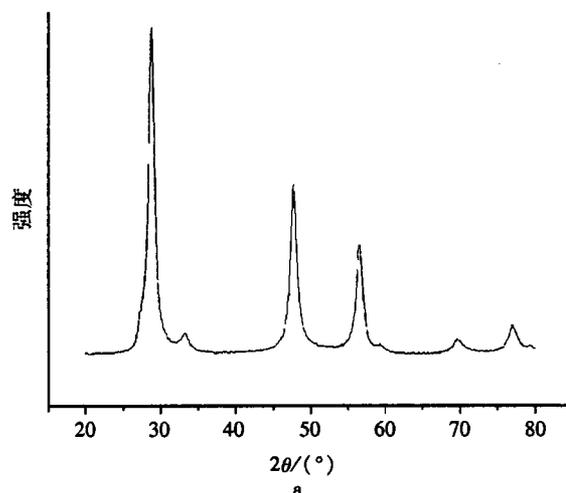
2 结果和讨论

2.1 XRD 分析

图 1a 为 ZnS 微球的 XRD 图。经与标准 X-射线衍射卡(JCPDS No.05-0566)进行对照可以看出,所得产物的 3 个主峰与标准 ZnS 的衍射峰一致,因此可以确认产物为立方晶相结构。由于 XRD 谱上没有其他杂峰出现,所以又可说明产物的纯度较高。图 1b 是 ZnS/PbS 核壳结构微球的 XRD 图。所有衍射峰都说明所得产物为纯面心立方相岩盐结构 PbS,图中的强衍射峰分别对应于 PbS 面心立方晶体的(111),(200),(220),(311),(222),(400),(331),(420)和(422)晶面,与粉末衍射卡片(JCPDS)相对照,发现与卡片 05-0592 相吻合。可能是因为所制备的核壳结构复合微球 PbS 的结晶特别好,有很强的衍射峰,从而掩盖了 ZnS 的衍射峰,所以在图 1b 上并没有看到 ZnS 的衍射峰。

2.2 红外分析

图 2 为 ZnS 的红外光谱图,与标准 ZnS 红外光谱图相比, 661.45 cm^{-1} 处的吸收峰为 Zn-S 键特征振动吸收峰。另外还有两个主吸收峰是水的伸缩振动吸收峰($3\,416.07 \text{ cm}^{-1}$)和水的变形振动吸收峰($1\,626.47 \text{ cm}^{-1}$)。这是由于纳米粉体具有较大的比表面,吸附空气中水而表现出来的



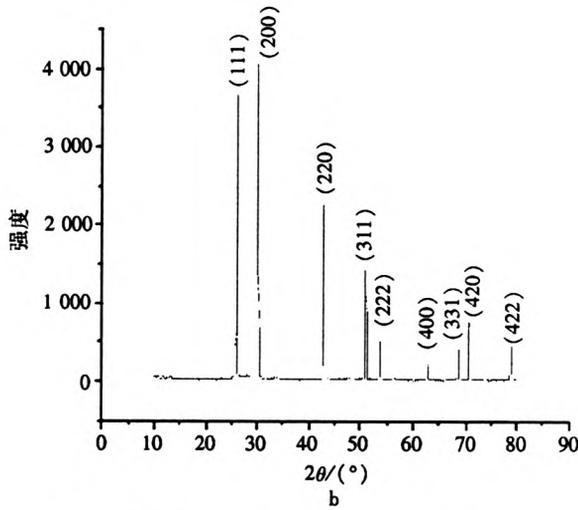


图1 ZnS 微球(a)和 ZnS/PbS(b)核壳结构微球的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of ZnS microspheres (a) and ZnS/PbS (b) core/shell microspheres

特征。图3是 ZnS/PbS 核壳结构微球的红外光谱图,由于 PbS 的吸收位于远红外区,在谱图中反应不出此信息,但图3中的主要吸收峰位置基本与图2相一致,只是峰的强度较低,这可以很好地说明 ZnS 核的存在。

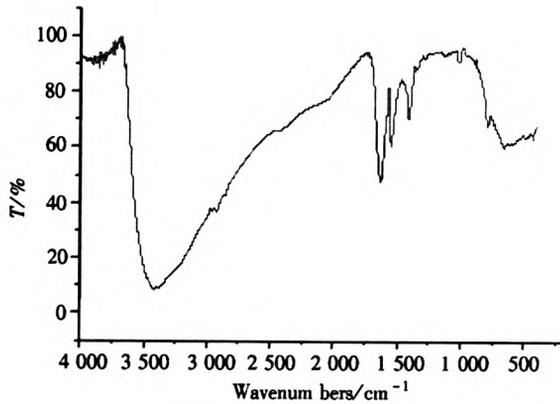


图2 ZnS 红外光谱图

Fig.2 The FT - IR spectrum of ZnS

2.3 SEM 分析

图4为在相同放大倍数下, ZnS 核和 ZnS/PbS 核壳结构微球的 SEM 图。从图4(a)可以看出, ZnS 微球的直径约为 8 μm, 从开口孔可以看出微球具有明显的空心结构。图4(b)是核壳结构 ZnS/PbS 的 SEM 图, 从图中可清楚看出复合微球表面由很多细小的 PbS 颗粒包覆而成, 球形结构保持完整, 相对于 ZnS 核其表面更加粗糙。在图4(b)中除了可以看到完整的复合微球外, 还存

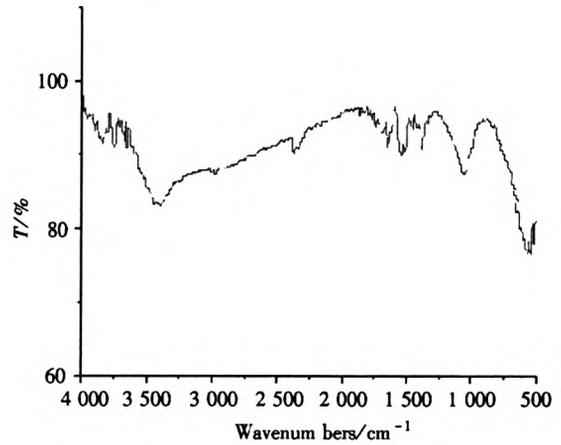
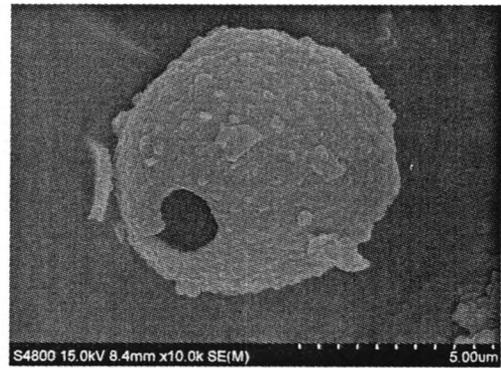
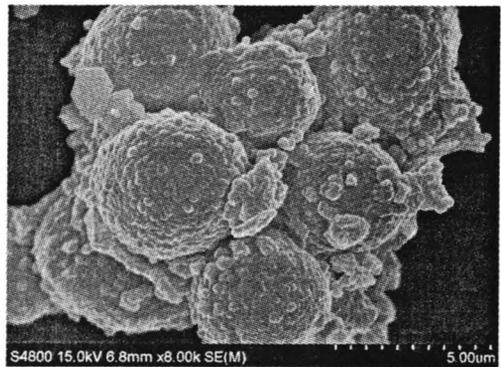


图3 ZnS/PbS 红外光谱图

Fig.3 The FT - IR spectrum of ZnS/PbS



a



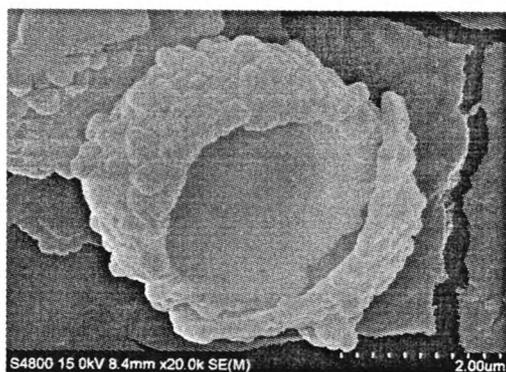
b

图4 ZnS 微球(a)和 ZnS/PbS 核壳结构微球(b)的 SEM 图

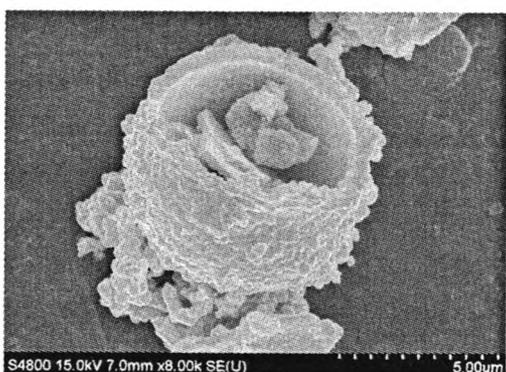
Fig.4 SEM images of ZnS microspheres (a) and ZnS/PbS core - shell microspheres (b)

在一些团聚的小颗粒, 这可能是没有包覆到 ZnS 微球表面而散落在外的 PbS 纳米粒子。

图5分别为 ZnS 核和 ZnS/PbS 核壳结构微球单个破碎微球的 SEM 图。可以很清楚地看到, 图5(a)中 ZnS 半球的球壁较薄, 约为 0.3 μm, 而(b)



a



b

图 5 ZnS 半球(a)和 ZnS/PbS(b)核壳结构半球的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of ZnS (a) hemisphere and ZnS/PbS (b) core - shell hemisphere

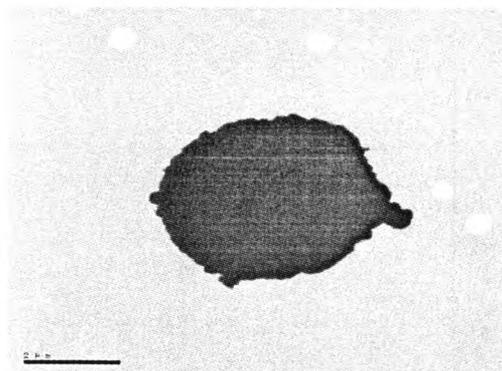
中包覆后的复合微球的球壁约为 0.6 μm,从壁厚度的变化可以较直观地说明包覆层的形成。

2.4 TEM 分析

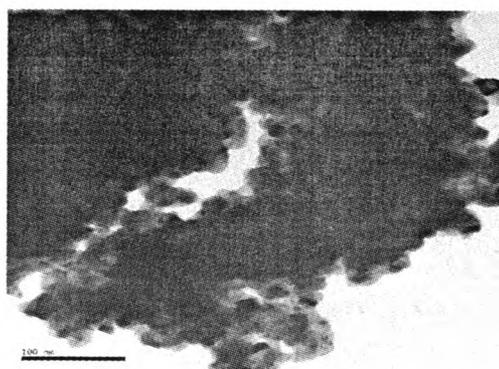
图 6 是 ZnS/PbS 核壳结构复合微球的 TEM 图。图 6a 是单个复合微球的透射照片,由于复合微球球壁较厚,核/壳结构不能直接从透射电镜中观察出来,这与文献[9]报道的相类似。图 6b 是没有包裹好的复合微球的碎片,碎片上颜色较深的部分是 PbS 包裹的较厚的部分,较薄的地方可以看到许多 PbS 纳米粒子分散在 ZnS 碎片表面,由此可以看出,PbS 是以纳米粒子的形式包裹在 ZnS 微球上的。

2.5 EDS 分析

取微球表面一小块进行了 EDS 分析,图 7 和图 8 分别是 ZnS 核和 ZnS/PbS 核壳结构微球的 EDS 分析图。图 7 表明微球主要由 Zn 和 S 元素组成,还有少量的 C 和 O 元素谱峰,这可能是由于样品表面吸附了空气中的油脂等有机物而造成的污染。图 8 中主要存在元素是 Pb 和 S,还存在



a



b

图 6 ZnS/PbS 核壳结构微球的 TEM 图

Fig. 6 TEM image of ZnS/PbS core - shell microspheres

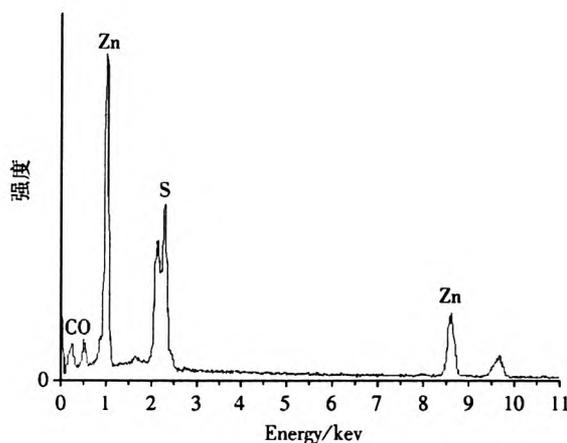


图 7 ZnS 微球的 EDS 图

Fig. 7 EDS images of ZnS microspheres

少量的 Zn 元素谱峰,Al 元素谱峰的出现是由于基底信号,综合 TEM 和 EDS 分析结果表明,复合微球是由 ZnS 核和 PbS 壳组成的,ZnS 微球表面包裹的确实为 PbS。

2.6 紫外分析

图 9 曲线 a、b 分别是在室温下所制备的 ZnS

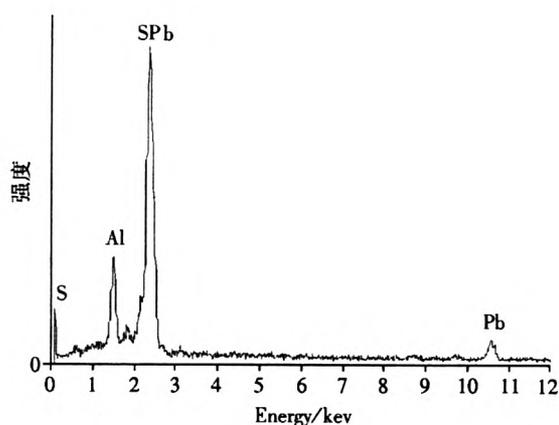


图8 ZnS/PbS 核壳结构微球的 EDS 图

Fig. 8 EDS images of ZnS/PbS core - shell microspheres

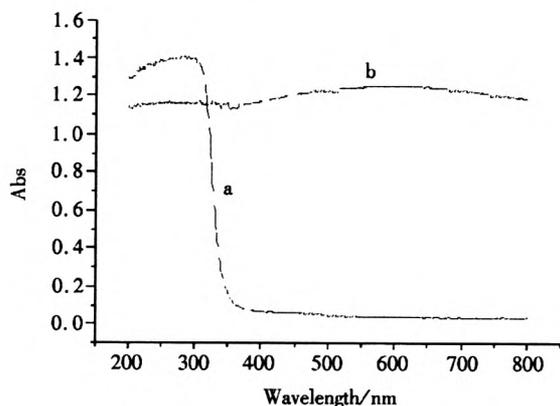


图9 ZnS 微球 (a) 和 ZnS/PbS 核壳结构微球 (b) 的固体紫外谱图

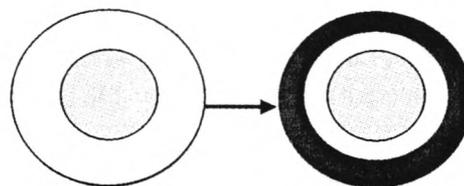
Fig. 9 The UV spectrum of ZnS microspheres (a) and ZnS/PbS core - shell microspheres (b)

微球和 ZnS/PbS 核壳结构微球的紫外 - 可见吸收光谱图。从曲线 a 可以看到, 在 220 ~ 350 nm 范围内显示了一个很强的吸收峰, 与文献 [9 ~ 10] 报道的基本相似, 由此来看产品是由 ZnS 粒子组成的。包裹后 ZnS 的紫外吸收 (曲线 b) 发生了明显地变化, 有两个宽的强吸收峰。这一结果表明, 包裹 PbS 形成核壳结构硫化物复合物后, 其吸收峰从紫外区向着可见光区发生了变化 (即明显的红移), 且强度也较大, 与文献 [8] 报道基本一致。可见本工作中制得的核壳结构硫化物复合

物, 在光电器件和光催化领域有着重要的应用价值。

3 形成机理

用阳离子交换方法制备核壳结构复合微球, 必须满足这样的条件: 初始硫化锌的溶解度要大于最终要得到的化合物溶解度。ZnS 溶度积常数 $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-22}$, PbS 溶度积常数 $K_{sp} = 8.0 \times 10^{-28}$, 说明 PbS 在水中的溶解度要比 ZnS 小得多, 所以 ZnS 中的 Zn^{2+} 离子能被 Pb^{2+} 交换出来, 当反应达到一定时间后, PbS 纳米粒子逐渐包裹 ZnS 微球形成了 ZnS/PbS 核壳结构复合微球, 形成机理和文献 [8] 相类似。过程如图 10 所示。

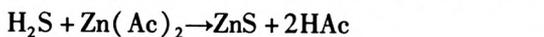
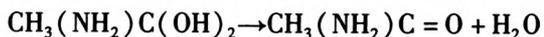
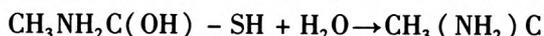
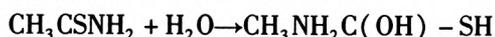


ZnS hollow microsphere ZnS/PbS core - shell microsphere

图10 制备 ZnS/PbS 复合微球的示意图

Fig. 10 Preparation of the ZnS/PbS core - shell microsphere

制备过程中所发生的反应有:



4 结论

本实验以非均相回流法制备的 ZnS 空心微球为模板, 利用阳离子交换机理成功制备了 ZnS/PbS 核壳结构微球。本实验方法不需要任何复杂的仪器, 也不需要添加任何的表面活性剂, 并且可以推广发展到其他金属硫化物核壳结构材料的制备, 具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] Salgueirino - Maceira V, Correa - Duarte M A, Spasova M. Composite Silica Spheres with Magnetic and Luminescent Functionalities[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006,16(4):509 - 514.
- [2] Hsu Y J, Lu S Y, Lin Y F. One - Step Preparation of Coaxial CdS - ZnS and Cd_{1-x}Zn_xS - ZnS Nanowires[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005,15(8):1 350 - 1 357.
- [3] Datta A, Panda S K, Chaudhuri S. Synthesis and Optical and Electrical Properties of CdS/ZnS Core/Shell Nanorods[J]. *Physical Chemistry C*, 2007,111(46):17 260 - 17 264.
- [4] Li J H, Zhao D X, Meng X Q, et al. Enhanced Ultraviolet Emission from ZnS - Coated ZnO Nanowires Fabricated by Self - Assembling Method[J]. *Physical Chemistry B*, 2006,110(30):14 685 - 14 687.
- [5] Wang X, Gao P, Li J, et al. Rectangular porous ZnO/ZnS nanocables and ZnS nanotubes[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(23):1 732 - 1 735.
- [6] 周建安,李冬梅,桑文斌,等. 核壳结构 CdS/ZnS 纳米微粒的制备和光学特性[J]. *物理化学学报*,2004,17(5):637 - 640.
- [8] Talapin D V, Heng Y, Elena V S, et al. Synthesis of Colloidal PbSe/PbS Core - Shell Nanowires and PbS/Au Nanowire - Nanocrystal Heterostructures[J]. *Physical Chemistry C*, 2007,111(38):14 049 - 14 054.
- [9] Shi Y H, Chen J, Shen P W. ZnS micro - spheres and flowers: Chemically controlled synthesis and template use in fabricating MS(shell)/ZnS(core) and MS (M = Pb, Cu) hollow microspheres[J]. *Alloys and Compounds*, 2007,441(1 - 2):337 - 343.
- [10] Jiang C L, Zhang W Q, Zou G F, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of ZnSmicrospheres and hollow nanospheres[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007,103(1):24 - 27.
- [11] Dong L H, Ying C, Zhang Y P. Microemulsion - mediated solvothermal synthesis of ZnS nanowires[J]. *Materials Letters*, 2007,61(23 - 24):4 651 - 4 654.

Preparation and Characterization of ZnS/PbS Core - shell Structure Composite Microspheres

WANG Yin-jue

(Department of Biochemical Engineering, Chien - Shiung Institute of Technology, Taicang Jiangsu 215411, China)

Abstract: ZnS/PbS core - shell structure composite microspheres have been prepared through a simple two - step method. The samples were characterized by SEM, EDS, TEM, XRD, FT - IR and UV - vis. The results show that ZnS core and PbS shell constituted the hollow structure ZnS/PbS composite microspheres, the average particle size is about 8 μm. The results also show that the surface of the ZnS hollow microspheres have been coated by a lot of small PbS particles, which constitute the core - shell structure. UV - vis shows that the ZnS/PbS core - shell structure composite microspheres have good absorption in UV and visible light region, which indicates that the composite microspheres will have a good development in the field of photoelectric devices. In addition, preliminary study has been made for the mechanism of composite microspheres.

Keywords: metal sulfides; complex; hollow microspheres

(责任编辑:沈建新)