

单分散 ZnS 颗粒制备参数的研究

郭广生¹⁾ 刘颖荣¹⁾ 王志华¹⁾ 袁 菁¹⁾ 陈咏梅¹⁾ 唐芳琼²⁾

(1) 北京化工大学应用化学系, 北京 100029; 2) 中国科学院感光研究所, 北京 100101)

摘 要: 讨论了反应温度、反应时间、体系 pH 值、反应物浓度和配比以及分散剂的种类对制备 ZnS 粒子的影响, 总结出制备 ZnS 微粒的最佳条件。通过透射电镜、紫外光谱考察了 ZnS 微粒粒子的性质。

关键词: ZnS; 单分散; 反应参数

中图分类号: O 614. 241

ZnS 作为红外透明材料, 在红外吸波材料开发上具有很大的潜力^[1, 2], 如何制备出粒径可控, 原材料来源相对便宜, 有工业化趋势的方法逐渐引起人们的关注。Williams 和 Wilhelmg 采用均匀沉淀法, 制备出了球形均匀的 ZnS 粒子^[3, 4], 但他们的研究偏重于动力学机理和模型, 并不关心 ZnS 粒子的性质, 更没讨论反应条件优化的可能性。本文在其基础上详细研究了各反应条件的影响、优化, 为制备所需可控粒径的 ZnS 微粒和进行材料复合打下基础。

1 实验部分

1.1 材料

硫代乙酰胺 (TAA), 化学纯; 醋酸锌 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, 分析纯, 均是市售。

1.2 制备

分别配置 25 mL 一定浓度的 TAA 和 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 溶液 (TAA 需过滤), 移取一定量浓 H_2SO_4 至 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 溶液中调节 pH 值, 然后将两溶液于室温下混合转移至 50 mL 容量瓶中, 室温成核后放入恒温水浴中长大或者混合后立即放入恒温水浴中反应。反应过程中应尽量避免搅动、热对流等因素引起的温度波动, 浑浊一定时间后将悬浊液抽滤, 用去离子水洗涤并用稀氨水洗去附着的 H_2S 。将过滤得到的固体用去离子水或乙醇洗涤, 超声重新分散在液相中。

1.3 粒子表征

采用透射电镜 (TEM) 和扫描电镜 (SEM) 对反

应过程以及不同反应条件下的 ZnS、ZnS-Ag 颗粒进行了形貌表征, 并对反应过程中的粒子进行了紫外分析、荧光分析以及红外分析。

2 结果与讨论

TAA 在酸性介质下分解释放出 S^{2-} , 当水相中 Zn^{2+} 与 S^{2-} 的离子浓度积超过其溶度积时, 瞬间生成 ZnS 晶种。颗粒成长依照 Ostwald 机理^[4], 微粒成长过程中的大部分被成核反应取代。因此, 要生成单一粒径的 ZnS 颗粒, 控制溶液的过饱和度尤为重要。实验的过饱和度为反应温度、反应物浓度和 pH 等实验参数的函数。其中反应温度和成长时间对 ZnS 颗粒粒径的影响最大, 重点讨论其对制备 ZnS 粒子的影响。

2.1 反应温度及时间对沉积生长的影响

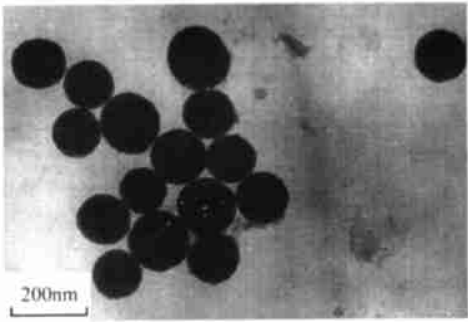
反应温度是一个极其重要的影响因素。TAA 的水解常数是温度的函数, 而反应的扩散系数也是温度的函数, 根据动力学研究, ZnS 粒子成长受 HS^- 离子的扩散成长动力学控制, 而且遵循 OSTWALD 生长规律。温度越高, TAA 水解加速, 容易达到过饱和和生成小核; 扩散系数增大, 小核沉积生长更加迅速, 具有很强的时间效应, 这在透射电镜中也可观察到。图 1 为样品的 TEM 图, 其中 (a) 为 80 成长的 TEM 图, (b) 为相同时间 62 成长的 TEM 图。从图中可明显看出粒径不同, 从图 2 紫外谱图吸收峰的红移现象, 也可得出时间增长, 粒径增大的结论。所以保持均匀恒温 and 合适可控是得到所需粒径粒子的关键。

电镜跟踪 80 和 60 的反应情况, 用描点法作出图 3。表示反应时间, t_0 表示第一次观察到浑浊出现的时间, 即驰豫时间。从图 3 (a) 可看出,

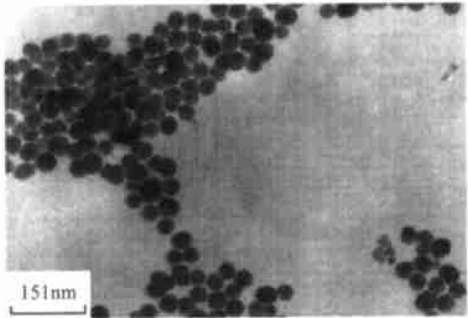
收稿日期: 1999-11-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29881001; 29971003)

第一作者: 男, 1963 年生, 理学硕士, 副教授



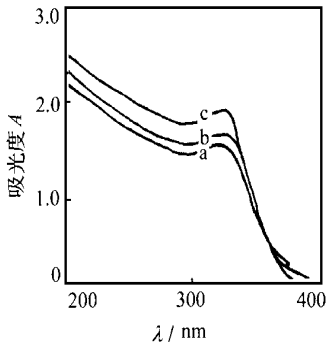
(a) 80



(b) 62

图 1 ZnS 样品的 TEM 图

Fig. 1 TEM photo of ZnS colloid



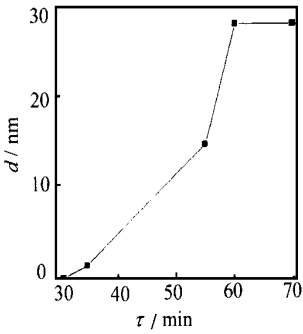
a. 45 min; b. 64 min; c. 71 min

图 2 60 ZnS 样品的紫外谱图

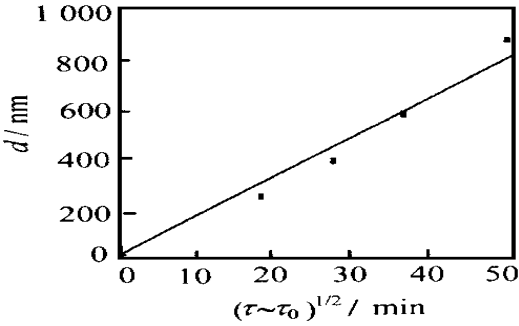
Fig. 2 UV Absorption spectra of ZnS sols at 60

ZnS 粒子的成核有一定的驰豫时间,成核后有明显的时间效应,当长到极限值时,由于质量作用发生沉降、挂壁,此时将有第二轮粒子成核、生长。为观察粒径的时间效应,选取反应温度为 62 ,降低浓度,此时粒径与生长时间(- τ_0)的平方根成正比,这和 Wilhelmy 先生得出的结论一致^[3]。对比图 3(a)和(b),发现生长温度对粒子粒径影响很大,反应时间对最终粒径也有决定作用。本实验在室温下成核,60 ~ 70 生长较好,一定要均匀恒温,避免对流。当制出所需粒径 ZnS 后,立即终止反应、抽滤、

洗涤。



(a) 80 成核、陈化



(b) 62 成核、陈化

图 3 ZnS 颗粒的粒径与生长时间的关系 ([TAA] / [Zn²⁺] = 10 , [TAA] = 0. 44 mol / L)

Fig. 3 Mean particle radius of ZnS as a function of time determined by TEM

2. 2 最佳 pH 值

pH 值是反应的重要影响因素。TAA 水解反应在一定的 H⁺ 浓度下才能加以催化;H⁺ 浓度调节着溶液中 HS⁻、S²⁻ 以及 H₂S 三者之间的平衡。实验以 0. 046 mol / L Zn(Ac)₂ 和 0. 4 mol / L TAA 为反应物,在 70 下用浓 H₂SO₄ 调出一系列 pH 值,结果见表 1 , V 为浓 H₂SO₄ 体积。

表 1 pH 值对 ZnS 粒子形貌的影响			
Table 1 The effect of pH on ZnS particles			
V (H ₂ SO ₄) / mL	pH	τ / min	形状
> 1. 0	< 0. 5	30	不规则、有方形粒子
0. 67	0. 5	20	球形
0. 30	1. 0	7	球形
0. 20	1. 5	6	球形
0. 15	2. 1	6	近似为球形
0. 0	5. 4	1	无定形、团成絮状

从表 1 可见 ,pH 值在 0. 5 ~ 2. 0 之间均可得到球形粒子。当 pH 值小于 2 时,ZnS 的生成速度受 TAA 水解限制。当 pH 值较高时,Zn²⁺ 与 TAA 之

间也能直接反应,可以观察到混浊快速,颜色更白。当 pH 值大到一定程度时,黄色沉淀,产物以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 为主。当氢离子浓度太大时,TAA 水解速度加快,体系中的硫以 H_2S 的形式存在,不利于反应进行。

2.3 $[\text{TAA}]$ 与 $[\text{Zn}^{2+}]$ 的影响

浓度越大, Zn^{2+} 和 S^{2-} 的离子浓度积越接近或超过溶度积,生成晶种的时间越短,因此,选择合适的浓度对反应的可控性非常关键。

表 2 为不同 $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 的实验结果。从表 2 可看出,反应物浓度减小,ZnS 成核及生长的速度减弱,反应易于控制, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 浓度为 0.023 mol/L , $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}] = 5$,反应时间延长,产品粒度不均匀。当 $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}] = 10$,且 TAA 浓度为 0.11 mol/L 较为适宜。

表 2 浓度的大小对 ZnS 粒子形貌的影响

Table 2 The effect of concentration on ZnS particles

$[\text{Zn}(\text{Ac})_2]/$ (mol L^{-1})	$[\text{TAA}]/$ (mol L^{-1})	$([\text{TAA}]/$ $[\text{Zn}^{2+}])$	$t/$	现象	$d_0/$ nm	$d/$ μm
0.046	0.4	10	80	28 min 混浊	40	1.603
0.023	0.22	10	60	100 min 混浊	30	0.602
0.023	0.11	5	*	170 min 混浊	30	0.400

* 25 成核 80 长大, $= t_0 + 25 \text{ min}$

2.4 分散剂的影响

为了改善粒子在溶剂中的分散性能、减少团聚现象,选择了以下几种分散剂,在 80 下逐一进行实验,结果如表 3。

从表 3 可见,聚乙烯醇、羟乙基纤维素、SDS 是相对较好的分散剂,分散性能有待进一步研究。羟丙基纤维素则有抑制反应的迹象,可作为反应终止剂。曲拉通-100 可制备小粒径产品和改善颗粒形

状。

表 3 分散剂对 ZnS 粒子的影响

Table 3 The effect of change in dispersion

分散剂	σ/min	电镜结果
聚乙烯醇	23	粒子较多,均匀,稍有桥接
羟乙基纤维素	30	产品少、均匀分散
SDS	20	产品较多,较分散
聚乙烯醇+曲拉通-100	5	均匀分散,针尖状粒子
油酸钠	-	少量粒子溶接

3 结 论

(1) 以 TAA 和 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 为主要原料,采用均匀沉淀法在水相体系中可制备球形、分散较好且粒径可控的 ZnS 微粒子。该粒子具有粒径分布窄,呈球形,分散性好等优点,其可控粒径范围为 $50 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ 。

(2) 反应参数对粒子的形貌有决定作用,其最佳反应条件为: $60 \sim 70$ 室温成核; pH 值 $0.5 \sim 2.0$; TAA 浓度 0.11 mol/L , $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}] = 10$ 。

参 考 文 献

- [1] 姚连增. 晶体生长基础. 第 2 版. 北京:中国科学技术大学出版社, 1995. 16~24
- [2] 李新华, 陈雷, 孟晓雄, 等. 国外涂料型红外隐身材料研制现状和发展方向分析. 红外技术, 1994, 16(1): 5
- [3] Matijevic E, Wilhelmy D M. Colloidal particles of zinc sulphide. J Chem Soc Faraday Trans, 1982, 80: 563~569
- [4] Williams R, Yocom P N, Stofko F S, et al. Preparation and properties of spherical zinc sulfide particles. J of Colloid and Interface Science, 1985, 106(2): 388~398

The study on the preparation of monodispersion ZnS

GUO Guang-sheng¹⁾ LIU Ying-rong¹⁾ WANG Zhi-hua¹⁾ YUAN Jing¹⁾
CHEN Yong-mei¹⁾ TANG Fang-qiong²⁾

(1) Department of Applied chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2) Institute of photographic, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: The effects of preparation parameters on ZnS particles such as temperature, time, pH, concentration and dispersant were investigated and discussed in detailed. Transmission electron microscope (TEM) and the UV-absorption spectra were used to characterize the particles. The synthetic conditions are optimized.

Key words: zinc sulfide; dispersions; preparation parameters