

半导体 ZnS 纳米管的软模板法制备与表征

吕瑞涛 曹传宝* 翟华璋 朱鹤孙

(北京理工大学材料科学研究中心, 北京 100081. * 联系人, E-mail: cbcao@bit.edu.cn)

摘要 在含有表面活性剂 Triton X-100 (聚氧乙烯辛基苯酚醚)的溶液中成功地合成了 ZnS 纳米管, 利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和选区电子衍射(SAED)对所制得的纳米管进行了表征. XRD 和 SAED 模式表明, 所得产物为纯的多晶结构的立方相 ZnS; 由透射电子显微镜照片可以看出, 产物为中空纳米管, 外径在 37~52 nm 之间, 管壁厚约 9 nm, 长度可达 3 μm . 并对纳米管的形成机理进行了探讨.

关键词 ZnS 纳米管 表面活性剂 模板

近年来, 一维纳米材料, 如纳米管^[1~4]和纳米线(或棒)^[5], 由于它们所具有的一系列独特的性质引起越来越多研究人员的兴趣. 预计这类新型纳米材料在介观研究和纳米器件方面将会有重要的用途^[6,7]. 硫化锌是 II-VI 族直接带隙半导体, 是用途非常广的光电材料. 由于 ZnS 具有较高的红外透射率, 因而可用作红外材料窗口材料、显像管防反射涂层、太阳能电池窗口材料, 同时也用作光致发光、电致发光材料^[8,9]. 在合成一维 ZnS 纳米材料方面, 人们已经进行过大量卓有成效的研究. Lan 等人^[10]以 NaCl 作为助熔剂, 通过将 ZnS 纳米粒子进行退火处理制得了直径为 40~80 nm, 长几个微米的单晶 ZnS 纳米棒. Wang 等人^[11]利用金作为催化剂, 以硅片作衬底, 成功合成了直径为 30~60 nm, 长十几个微米的单晶 ZnS 纳米线. Xu 等人^[12]利用三元 W/O (油包水型)微乳液法制得了 ZnS 纳米棒和纳米粒子. 然而, 有关 ZnS 纳米管的研究报道目前还不多见. 据我们所知, 到目前为止只有一个研究小组, 即 Dloczik 等人^[4]报道过利用 ZnO 棒转化法制备 ZnS 纳米管. 但是他们的制备步骤和操作较繁杂, 对仪器的要求相对也较高. 本文报道一个设备简单、控制容易、不需要高温高压来制备 ZnS 纳米管的方法.

表面活性剂软模板法在制备一维纳米材料方面是一种很有效的方法. 当表面活性剂的浓度稍高于 10 倍的临界胶束浓度(CMC)值时, 将形成棒状胶束^[13]. 这种棒状胶束在液相中彼此分离, 是进行纳米晶生长的绝佳场所, 因此又被称为“智能微反应器”^[14]. 表面活性剂棒状胶束可以作为诱导一维纳米结构生长的模板, 与阳极氧化铝(AAO)、聚碳酸酯等模板相比, 这种模板可以称为“软模板”. Rao 等人^[3]利用这种方法成功合成了 CdS 和 CdSe 的纳米管、纳米线. 在本

文中, 我们以 Triton X-100 作为表面活性剂软模板, 以 CS_2 作为硫源, 成功合成了 ZnS 纳米管.

1 实验

所有试剂均为分析纯级, 且未经进一步提纯而直接使用.

将 2.5 mmol 乙酸锌($\text{Zn}(\text{AC})_2$)溶于 20 mL 去离子水中, 搅拌形成一透明溶液 A; 然后, 量取 1.05 mL Triton X-100, 0.6 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A. R. 28%) 和 0.3 mL CS_2 依次加入到一个含有 20 mL 去离子水的三口烧瓶 B 中搅拌; 接下来, 将溶液 A 于室温下加入烧瓶 B 中; 然后, 将烧瓶 B 从 20°C 加热至 60°C, 并在 60°C 恒温反应 24 h. 反应结束后, 将烧瓶自然冷却至室温, 把所得白色沉淀物过滤出来并用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤, 以除去表面活性剂和未反应完的无机盐类, 最后将产物在 60°C 下真空干燥 2 h.

采用理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪表征产物的晶体结构, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$. 取少许样溶于无水乙醇, 超声振荡约 10 min 后, 取数滴点样于覆有一层无定形碳膜的铜网上, 采用 HITACHI H-800 型透射电子显微镜(加速电压: 200 kV)观察产物的形貌和选区电子衍射环.

2 结果和讨论

图 1 是所得产物的 X 射线衍射(XRD)谱图. 谱线对应于闪锌矿 ZnS(JCPDS No. 01-0792); 从图 1 中可以明显看到由于纳米结构的小尺寸效应而引起的衍射峰的宽化现象. 产物的尺寸可依据谢乐公式估算^[15]:

$$D_{hkl} = (K\lambda) / \beta \cos \theta,$$

式中 D_{hkl} 为垂直于(hkl)面方向上的晶粒尺寸(单位为

$\text{\AA}$); λ 为所用 X 射线的波长, 在本例中其值为 1.5406 $\text{\AA}$; θ 为布拉格角; β 是由于晶粒尺寸细化引起的衍射峰(hkl)的宽化(单位为 rad); K 为一常数, 可近似取 1. 据该公式可以计算出 ZnS 的 $D_{220} \approx 40$ nm, 计算值与透射电子显微镜(TEM)实测值很接近.

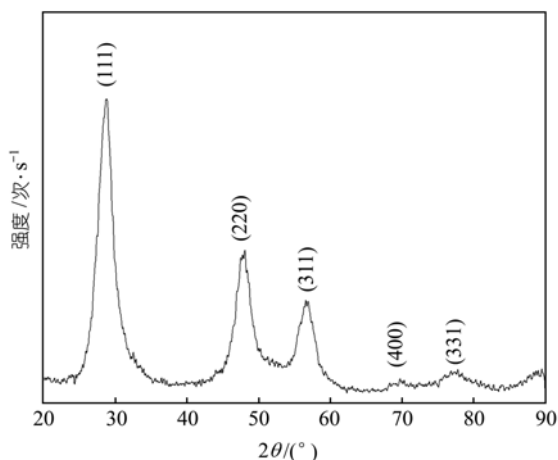


图1 所制 ZnS 纳米管的 XRD 谱图

图2是以 CS_2 为硫源, 利用 Triton X-100 分子作为模板制备的 ZnS 纳米管的透射电子显微镜(TEM)照片. 图2(a)为所制纳米管的典型形貌图. 由图中可以看出, 所得产物大部分是由外径在 37~52 nm 之间、长短不一的中空纳米管组成的.

图2(b)为两根交叉的纳米管, 较长的一根长度可达 3 μm . 图2(b)中的插图为 ZnS 纳米管相应的电子衍射图. 衍射环的产生表明所形成的 ZnS 纳米管为多晶结构. 图2(c)为图2(b)中矩形框内部分纳米管的放大图. 由图中可以看出, 所得 ZnS 纳米管的管径较为均匀, 其内径和外径分别约为 26 和 44 nm, 管壁厚约 9 nm.

正如 Xu 等人^[12]所报道的那样, 我们发现在此反应中, 表面活性剂的用量与反应时间是影响产物形貌的两个关键因素. 定义 R 为水与表面活性剂的体积比, 即 $R = V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{Triton X-100})$. 为了获得纳米管, 必须选取合适的 R 值. 图3(a)和(b)为不同表面活性剂用量反应 5 h 后所得产物的透射电子显微镜照片. 由图中可以看出, 当 Triton X-100 用量为 0.7 mL ($R = 57$) 时, 产物为直径约 30 nm 的球形纳米粒子; 而当其用量为 1.05 mL ($R = 38$) 时, 产物为直径在 15 nm 左右,

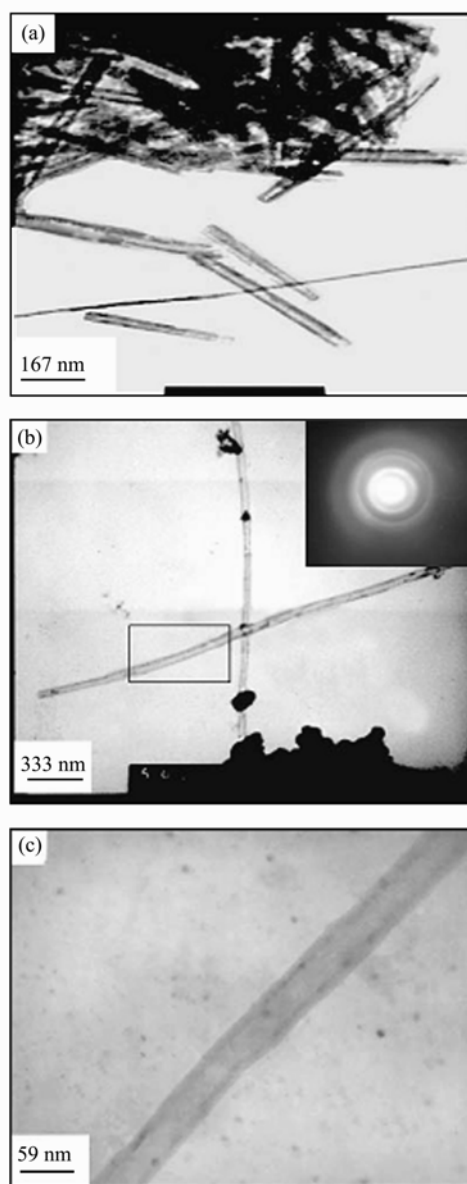


图2 所制 ZnS 纳米管的 TEM 照片

(a) 典型形貌图; (b) 两根交叉的纳米管, 插图为选区电子衍射(SAED)图; (c) (b)中矩形区域的放大图

长达 150 nm 的梭形短管. 据此我们可以推想出这两种情况下所形成的胶束的形状. 此外, 随着反应时间的延长, 所形成的纳米管相应会变粗, 长度也会增加. 在 Triton X-100 用量相同的情况下, 反应 24 h 后, ZnS 纳米管的长度可达 3 μm , 外径约为 42 nm. 而仅反应 5 h 后所得到的 ZnS 纳米管则相对较短较细(见图3(c)和(b)).

根据上述实验结果, 我们推断 ZnS 纳米管可能

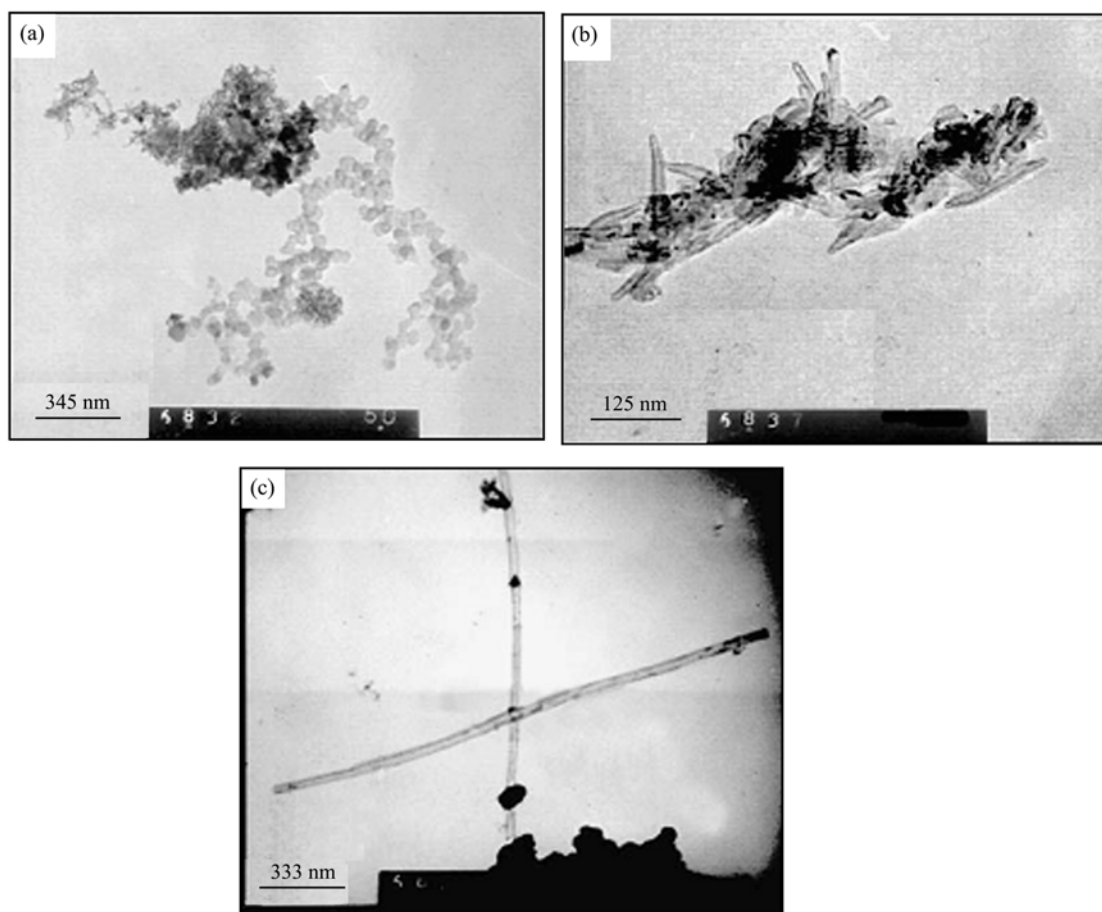


图 3 不同反应条件下所制 ZnS 产物的 TEM 照片

(a) Triton X-100(0.70 mL), $R = 57$, 5 h; (b) Triton X-100(1.05 mL), $R = 38$, 5 h; (c) Triton X-100(1.05 mL), $R = 38$, 24 h

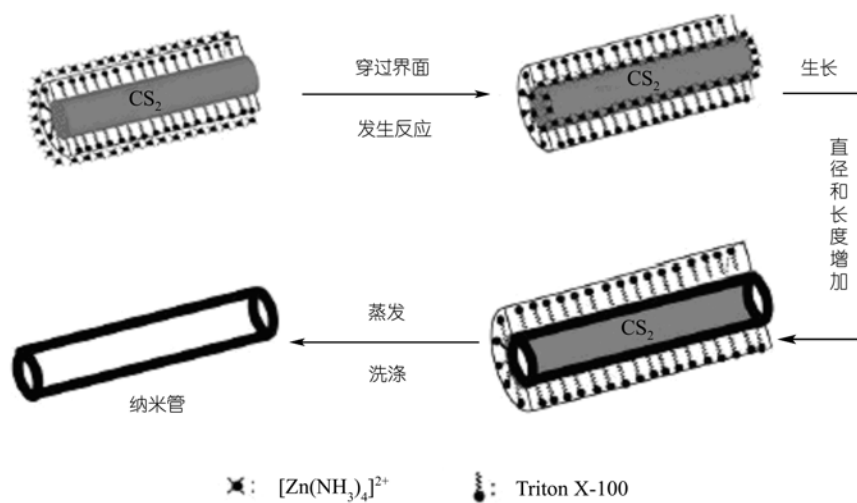


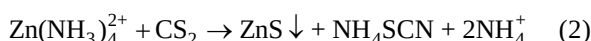
图 4 ZnS 纳米管的形成过程示意图

的形成机理如下^[16]:

在水包油(O/W)体系中,当表面活性剂的浓度超过一定值后,就可以形成亲油基在内、亲水基在外的棒状胶束.由于所选用的硫源 CS_2 不易溶于水,故而在含表面活性剂的水溶液中剧烈搅拌后,就可形成被棒状胶束亲油基包围的柱状核结构.表面活性剂的亲水基之间存在的斥力使得胶束之间不易发生团聚,有利于一维纳米材料在其中生长.在水相中, Zn^{2+} 和 NH_3 分子之间易于发生络合反应而形成 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$:



由于水相与油相之间的浓度差效应, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 可以穿过胶束界面而与 CS_2 发生如下反应:



这样,就可在胶束与 CS_2 内核的界面处原位生成 ZnS 壳结构.当将未反应完的 CS_2 柱状核在高于其沸点 ($46\sim 47^\circ\text{C}$) 的温度下蒸发除去,再通过用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤除去表面活性剂和未反应的无机盐之后,就形成了 ZnS 管状结构. ZnS 纳米管的形成过程见图4.在此过程中,表面活性剂胶束起到了诱导纳米管生长的模板作用.与 Xiong 等人^[16]的报道稍不同的是,我们认为所生成的纳米管的外径并不局限于棒状胶束的内径.由于胶束界面的疏松性,纳米管会以最初生成的 ZnS 管状结构作为晶核,随着反应时间的延长继续沿径向和轴向生长,导致其直径变大,长度也相应增加.这一点也是与我们的实验结果相吻合的.

3 结论

利用表面活性剂软模板法成功合成了外径在 $37\sim 52\text{ nm}$ 之间、管壁厚约 9 nm 、长度达 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的 ZnS 纳米管.整个反应体系由表面活性剂 Triton X-100 棒状胶束、作为油相和硫源的 CS_2 及在水相中作为 Zn^{2+} 源的 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 组成.表面活性剂用量及反应时间对产物的形貌有显著的影响.考虑到其简单性和有效性,表面活性剂软模板法有望被用于合成其他的金属硫化物纳米管.

致谢 本工作为高等教育博士点基金资助项目(批准号:20020007029).

参 考 文 献

- 1 马旭村,徐贵昌,王恩哥.微波等离子体增强化学气相沉积方法制备碳氮纳米管及其结构表征.中国科学, E 辑, 2000, 30(2): 117~121 [PDF]
- 2 Wang Z L, Gao R P, Gole J L, et al. Silica nanotubes and nanofiber arrays. Adv Mater, 2000, 12(24): 1938~1940 [DOI]
- 3 Rao C N R, Govindaraj A, Deepak F L, et al. Surfactant-assisted synthesis of semiconductor nanotubes and nanowires. Appl Phys Lett, 2001, 78(13): 1853~1855 [DOI]
- 4 Dloczik L, Engelhardt R, Ernst K, et al. Hexagonal nanotubes of ZnS by chemical conversion of monocrystalline ZnO columns. Appl Phys Lett, 2001, 78(23): 3687~3689 [DOI]
- 5 Xu D S, Xu Y J, Chen D P, et al. Preparation of CdS single-crystal nanowires by electrochemically induced deposition. Adv Mater, 2000, 12(7): 520~522
- 6 Collins P G, Zettl A, Bando H, et al. Nanotube nanodevice. Science, 1997, 278: 100~103 [DOI]
- 7 Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. Science, 1997, 277: 1971~1975 [DOI]
- 8 Wang L P, Hong G Y. A new preparation of zinc sulfide nanoparticles by solid-state method at low temperature. Mater Res Bull, 2000, 35: 695~701 [DOI]
- 9 Kavanagh Y, Cameron D C. Zinc sulfide thin films produced by sulfidation of sol-gel deposited zinc oxide. Thin Solid Films, 2001, 398-399: 24~28 [DOI]
- 10 Lan C, Hong K Q, Wang W Z, et al. Synthesis of ZnS nanorods by annealing precursor ZnS nanoparticles in NaCl flux. Solid State Commun, 2003, 125: 455~458 [DOI]
- 11 Wang Y W, Zhang L D, Liang C H, et al. Catalytic growth and photoluminescence properties of semiconductor single-crystal ZnS nanowires. Chem Phys Lett, 2002, 357: 314~318 [DOI]
- 12 Xu J, Li Y D. Formation of zinc sulfide nanorods and nanoparticles in ternary W/O microemulsions. J Colloid Interf Sci, 2003, 259: 275~281 [DOI]
- 13 徐燕莉.表面活性剂的功能.北京:化学工业出版社,2000
- 14 王世敏,许祖勋,傅晶.纳米材料制备技术.北京:化学工业出版社,2002
- 15 杨南如.无机非金属材料测试方法.武汉:武汉工业大学出版社,1990
- 16 Xiong Y J, Xie Y, Yang J, et al. In situ micelle-template-interface reaction route to CdS nanotubes and nanowires. J Mater Chem, 2002, 12: 3712~3716 [DOI]

(2003-09-26 收稿, 2004-02-18 收修改稿)