

ZnS:Cu 纳米晶的制备及发光性质

张翔, 黄金亮*, 李丽华, 顾永军, 李谦

(河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003)

摘要:以1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体和水的混合液作为反应溶剂, 采用油浴锅加热合成了 ZnS:Cu 纳米晶。分别利用 XRD、TEM、荧光光谱仪对其物相、形貌及光学性能进行研究。结果表明: ZnS:Cu 纳米晶为立方相闪锌矿结构, 平均粒度为 25 nm 左右。随着反应温度的增加, 其荧光强度先增加后降低, 在 200℃ 时, ZnS:Cu 纳米晶荧光强度最强。随着 Cu 离子质量分数的增加其荧光强度先增加后降低, 当 Cu 离子质量分数达到 2% 时, 荧光强度达到最强。

关键词: ZnS:Cu; 纳米晶; 离子液体; 荧光性能

中图分类号: O482.31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)02-0082-03

Preparation and luminescence properties of ZnS:Cu nanocrystalline

ZHANG Xiang, HUANG Jin-liang*, LI Li-hua, GU Yong-jun, LI Qian

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: ZnS:Cu nanocrystals are synthesized with 1-ethyl-3-methylimidazolium ionic liquids and water mixture as the reaction solvent by oil bath heating method. The phase, size and luminescent properties of the nanocrystals are characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and fluorescence photometer. The results show that ZnS:Cu nanocrystals are about 25 nm and have a cubic zinc blende crystal structure. As the reaction temperature increases, the fluorescence intensity increases and then decreases. ZnS:Cu nanocrystals have the strongest luminescent performance at 200℃. Increasing Cu ion concentration, the fluorescence intensity increases and then decreases as well. ZnS:Cu nanocrystals have the strongest luminescent performance when Cu ions doping amount is 2%.

Key words: ZnS:Cu; nanocrystals; ionic liquids; fluorescence property

ZnS 是一种典型的直接宽带隙 II ~ VI 族半导体材料, 禁带宽度为 3.6 eV, 发光光谱较窄, 发光效率高^[1-2], 具有优良的发光性能和光电转换性能, 在太阳能电池、光催化等领域有非常广泛的应用^[3]。纳米 ZnS 的性能与颗粒尺寸和形貌密切相关, 因此, 制备颗粒尺寸和形貌可控的纳米 ZnS 是相关领域研究的热点之一。

ZnS 纳米材料的传统制备方法有多种, 可采用均匀沉淀法^[4]、声化学-微波水热法^[5]、气-固相还原法^[6]等制备不同尺寸的 ZnS 纳米晶。

作为一种新型的反应介质, 室温离子液体 (ionic liquids) 是一种环境友好的优良溶剂, 具有良好的物理和化学稳定性, 较低地挥发度, 较宽的液相范围, 较高的形核速率。离子液体的这些特性及其特殊的结构使其在分离、有机合成及催化反应等领域被广泛应用^[7-14]。Robina 等^[15]以离子液体作为反应溶剂, 采用微波加热法成功地合成了 ZnS 纳米晶。但以离子液体作为反应溶剂对 ZnS 纳米晶进行掺杂的研究鲜有报道。

笔者采用离子液体和水的混合溶液作为反应溶剂, 合成了 Cu 离子掺杂的 ZnS 纳米晶。对 ZnS:Cu 纳米晶物相、形貌进行表征并研究不同反应温度和不同 Cu 离子掺杂量对其光学性能的影响。

1 实验

1.1 实验方法

以分析纯硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 质量分数为 99%)、乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$, 质量分数为 99.0%)、硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 质量分数为 99%) 为反应原料, 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{N}_2$; 99%) 离子液体和水的混合溶液作为反应溶剂。首先按照化学计量比进行计算, 称取定量的硫代硫酸钠、乙酸锌、1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体配制 0.1 mol/L 溶液, 然后加入摩尔比为 1%、2%、3%、4% 的硝酸铜, 将上述溶液移至磁力搅拌器上搅拌 10 min 使溶液充分混合。取上述溶液倒入烧杯中, 将烧杯置于油浴锅中分别在一定的温度下加热 1 h。将反应所得到的产物进行

收稿日期: 2013-09-03

基金项目: 河南省教育厅重点项目 (13A430236); 河南省国际科技合作计划 (0346620012); 河南科技大学青年基金资助项目 (13000850)

作者简介: 张翔 (1989-), 男, 硕士, 主要从事生物标记荧光纳米材料的应用研究, 15138753929@163.com; 黄金亮 (1963-), 男, 博士, 教授, 通讯联系人, huangjl@haust.edu.cn。

洗涤、离心分离、干燥后即得到 ZnS:Cu 纳米晶。

1.2 表征方法

ZnS:Cu 纳米晶的物相用 DX-1000 型 X 射线衍射仪进行表征;纳米晶的尺寸和形貌由 JEM-2010 型 TEM 进行表征;采用 F-280 型荧光光谱仪对样品的光学性能进行表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱分析

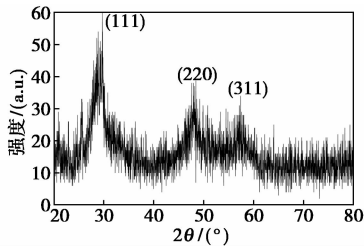


图1 ZnS:Cu 纳米晶的 XRD 图谱

反应温度为 200℃, Cu 离子掺杂质量分数为 2%, 反应时间为 1 h 时, ZnS:Cu 纳米晶的 XRD 图谱如图 1 所示。图中 3 个强衍射峰 2θ 值分别为 29.4°、48.4°、57.4°, 分别对应于 (111)、(220)、(311) 晶面, 这与采用水热法合成的纳米材料 ZnS 相一致^[16]。利用谢乐公式:

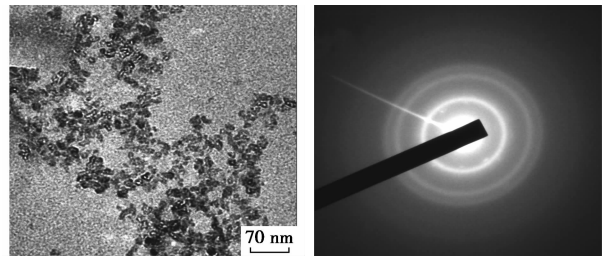
$$d = 0.9\lambda / B \cos \theta$$

式中: d 为 ZnS:Cu 的晶粒尺寸, B 为 (111) 晶面的衍射峰的半高宽, λ 为所用 X 射线波长 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), θ 为晶面的 Bragg 角。通过计算可知, ZnS:Cu 纳米晶粒径约为 19 nm。

2.2 透射电子显微镜和电子衍射分析

反应温度为 200℃, Cu 离子掺杂质量分数为 2% 的 ZnS:Cu 纳米晶的 TEM 图如图 2 所示。

由图 2(a) 可以看出, ZnS:Cu 纳米晶近似为球形, 平均粒度为 25 nm 左右, 与采用谢乐公式计算结果基本相符合。ZnS:Cu 纳米晶有团聚现象产生, 这是在 TEM 测试时, ZnS:Cu 纳米晶分散效果不好所导致的。



(a) TEM 图

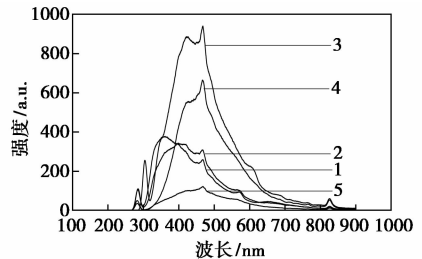
(b) 电子选区衍射图

图2 ZnS:Cu 纳米晶的 TEM 图和电子选区衍射图

2.3 荧光光谱分析

2.3.1 反应温度对发光性质的影响

Cu 离子掺杂质量分数为 2%, 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体和水的混合溶液作为反应溶剂, 反应温度为 160、180、200、220、240℃ 时, 合成的 ZnS:Cu 离子发射光谱图(激发波长为 280 nm) 如图 3 所示。



1—160℃; 2—180℃; 3—200℃; 4—220℃; 5—240℃

图3 不同反应温度下合成的 ZnS:Cu 纳米晶的发射光谱图

从图 3 中可以看出, ZnS:Cu 纳米晶的发光强度随着温度的升高先增加后降低, 在 200℃ 时, 其发光强度达到最强。继续升高反应温度, 离子液体结构发生变化, 导致 ZnS 晶体结构发生畸变, 从而使所产生的发光强度下降。由图 3 曲线 3 可知, ZnS:Cu 纳米晶有 2 个较强的发射峰, 分别位于 424 nm 和 468 nm 处。Cu 离子掺杂 ZnS 量子点主要有蓝光和绿光 2 个发光中心, 分别位于 415 nm 及 490 nm 处^[17]。其中 424 nm 的发射峰(与文献报道中的)发生了红移, 468 nm 的发射峰(与文献报道中的)发生

(上接第 81 页)

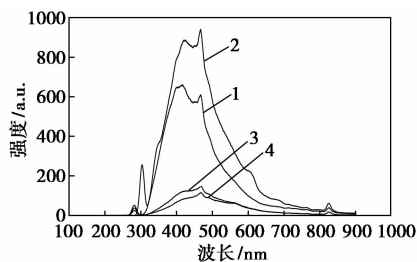
- [6] 汪全义, 杜开峰, 崔艳楠, 等. 毛叶山桐子油制备环境友好型润滑油的研究[C]. 第六届全国化学工程与生物化工年会论文集, 2011, 6.
- [7] Lathi P S, Mattiasson B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 69: 207-212.
- [8] 李清华, 陶德华, 王彬, 等. 化学改性豆油的流变学特性及氧化稳定性研究[J]. 润滑与密封, 2008, 33(5): 64-67.

- [9] Campanella A, Rustoy E, Baldessari A, et al. Lubricants from chemically modified vegetable oils[J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 245-254.
- [10] 王秀萍, 王宪恩. 仪器分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [11] 苏文悦, 付贤智, 魏可镁. 光催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 和 TiO_2 的光谱行为比较[J]. 光谱学和光谱分析, 2000, 20(5): 655-657.
- [12] 王积涛, 胡青眉, 张宝申, 等. 有机化学[M]. 天津: 南开大学出版社, 2009. ■

了蓝移,这是由于离子液体的存在导致 ZnS 晶体结构畸变所造成的。

2.3.2 Cu 离子掺杂质量分数对发光性质的影响

反应温度为 200℃,Cu 离子相对 Zn 离子掺杂质量分数分别为 1%、2%、3%、4% 的发射光谱图(激发波长为 280 nm)分别如图 4 所示。



1—1% ;2—2% ;3—3% ;4—4%

图 4 不同 Cu 离子掺杂量制备的 ZnS:Cu 纳米晶的发射光谱图

由图 4 可以看出,不同铜离子掺杂质量分数下的 ZnS 量子点的发光强度不同,当 Cu 离子质量分数为 2% 时,发光强度最强。随着 Cu 离子质量分数的增加,发光中心增多,从而使发光强度增大,但当 Cu 离子质量分数继续增加到大于 2% 时,发光强度则降低。这是因为 Cu 离子过多,Cu 离子彼此之间的距离变得接近,引起荧光猝灭。

3 结论

以 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体和水的混合液作为反应溶剂,合成了闪锌矿结构的 ZnS:Cu 纳米晶,粒度大小在 25 nm 左右。随着反应温度的增加,其荧光强度先增加后降低,在 200℃ 时 ZnS:Cu 纳米晶荧光强度最强。在 200℃ 时,随着 Cu 离子质量分数的增加,荧光强度逐渐增强,当 Cu 离子质量分数达到 2% 时,荧光强度达到最强,继续增加 Cu 离子质量分数,其荧光强度反而下降。

参考文献

[1] Jiang D X, Cao L X, Su G, *et al.* Synthesis and photoluminescent properties of ZnS: Mn/CdS nanoparticles with core/shell structure [J]. *Chin J Lumin*, 2009, 30(6): 832 - 837.

[2] Yin Y H, Deng Z B, Lun J C, *et al.* Organic electroluminescence of ZnSe/ZnS nanocrystal hybrid with MEH-PPV [J]. *Chin J Lumin*, 2012, 33(2): 171 - 175.

[3] Luo J W, Mo R F, Jin G Q, *et al.* Preparation of monodispersed ZnS nanoparticles by ultraviolet irradiation [J]. *Chin J Inorg Chem*,

2008, 24(7): 1084 - 1088.

- [4] Yang C S, Ye P, Zhou Y W, *et al.* Preparation and luminescent performance of monodispersed ZnS nanoparticle by homogeneous precipitation method [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2010, 26(9): 1561 - 1566.
- [5] Yang L Q, Huang J F, Li J R, *et al.* Preparation of α -ZnS nanocrystallites by sonochemical-microwave hydrothermal process and its optical properties [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(4): 719 - 722.
- [6] Yang Y, Yang S D, Cheng B, *et al.* Preparation of ZnS nanocrystals by reduction method [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2012, 40(6): 56 - 59.
- [7] Yan Youwang. Room temperature ionic liquid A new type of green solvent [J]. *Environment Protection of Chemical Industry*, 2004, 24(6): 429 - 432.
- [8] Wilks J S, Zaworotko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992, 21(13): 965 - 967.
- [9] Nakashima T, Kimzuka N. Interfacial synthesis of hollow TiO₂ microspheres ionic liquid [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(21): 6386 - 6387.
- [10] Zhou Y, Antonietti M. Synthesis of very small TiO₂ nanocrystals in a room-temperature ionic liquid and their self-assembly toward mesoporous spherical aggregates [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(49): 14960 - 14961.
- [11] Kaper H, Endres F, Dierdi I, *et al.* Direct low-temperature synthesis of rutile nanostructures in ionic liquids [J]. *Small*, 2007, 3(10): 1753 - 1763.
- [12] Liu X D, Ma J M, Peng P, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of ZnSe hollow nanospheres from an ionic liquid precursor [J]. *Langmuir*, 2010, 26(12): 9968 - 9973.
- [13] Zhang S M, Zhang C L, Zhang J W, *et al.* Preparation of silver nanoparticles in room temperature ionic liquids [J]. *Acta Phys Sinica*, 2004, 20(5): 554 - 556.
- [14] Zhu Y J, Wang W W, Qi R J, *et al.* Microwave-assisted synthesis of single-crystalline tellurium nanorods and nanowires in ionic liquids [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 43(11): 1410 - 1414.
- [15] Robina S, Mikhail G, Ramy E S, *et al.* Microwave assisted synthesis of ZnS quantum dots using ionic liquids [J]. *Materials Letters*, 2012, 89(143): 316 - 319.
- [16] Mu C H, Liu P, Zhu G Q, *et al.* Photo luminescence characteristics of ZnS:Cu nanoparticles [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2007, 23(5): 844 - 848.
- [17] Huang J M, Yang Y, Xue S H, *et al.* Photoluminescence and electroluminescence of ZnS:Cu nanocrystals in polymeric networks [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(18): 2335 - 2337. ■