

非均相回流技术制备开口 ZnS 空心微球

王寅珏, 邵 兵, 张文莉, 邵 恂, 倪 良
(江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江 212013)

摘要:以部分互溶的水-乙醚液液平衡系统为反应介质, 硫代乙酰胺和醋酸锌分别为硫源和锌源, 通过非均相回流技术成功制备了开口硫化锌空心微球, 并对所得样品进行了性能表征。开口硫化锌空心微球形貌规整, 直径约为 8 μm , 开口圆孔直径约为 1.6 μm , 纯度高, 具有立方晶相结构。

关键词:硫化锌; 空心微球; 回流技术

中图分类号: TQ132.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)12-0059-03

Preparation of ZnS hollow microspheres with small open holes by heterogeneous-phase reflux technique

WANG Yin-jue, SHAO Bing, ZHANG Wen-li, SHAO Yi, NI Liang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Using the soluble-partly water-ether equilibrium system as the reaction medium, thioacetamide and zinc acetate as sulfur source and zinc source respectively, the ZnS hollow microspheres with small open holes are prepared by using the heterogeneous-phase reflux technique. The products are characterized also. The diameter of the microspheres is about 8 μm , and the diameter of small open holes is about 1.6 μm , the purity is high and a pattern of cubic structure is exhibited.

Key words: reflux technology; ZnS; hollow microspheres

有多种方法制备不同形貌的硫化锌材料如硫化锌纳米线^[1]、纳米带^[2]、纳米微球^[3-4]和纳米管^[5]等, 空心微球以其较低的密度、特殊的结构、光学性能和表面性质等, 在药物缓释载体、高效催化剂、光子晶体等方面有着潜在而又广泛的应用价值^[6-11], 目前多种空心球制备方法^[12]或多或少都存在问题。笔者在制备条件温和的乳状液模板法基础上, 以醋酸锌和硫代乙酰胺为原料, 水-乙醚部分互溶液液平衡系统为反应介质, 磁力搅拌回流状态下, 通过有效控制液-液化学反应速率以达到 ZnS 空心微球形貌和粒径调控的目标。本法制备纳米材料的介质是选定的水-乙醚部分互溶的系统, 反应结束后, 油水自然分层, 易于回收利用, 不造成环境污染。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

二水合乙酸锌、硫代乙酰胺、乙醚, 均为分析纯。Shimadzu UV-2450 型紫外吸收分光光度计, 日本岛津; Avatar 470 型 FT-IR 光谱仪, 美国热电公司; XL-30ESEM 型环境扫描电子显微镜 (SEM), Philips 公

司; D/max2500 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本理学公司。

1.2 ZnS 空心微球的制备和表征

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物自然冷却到室温, 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℃ 真空干燥箱中干燥 8 h, 即得样品。采用溴化钾压片法测定样品的红外光谱; 采用硫酸钡压片测定样品固体紫外谱图; 环境扫描电子显微镜观察样品的表现形貌; 用 X 射线衍射仪 (CuK α 辐射, 扫描速率 0.02(°)/s) 进行样品物相分析。

2 结果和讨论

2.1 SEM 分析

图 1 是开口 ZnS 空心微球样品的 SEM 图。回流时间 1 h 所得的微球形貌比较规整, 平均直径为

收稿日期: 2008-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20773109); 镇江市社会发展项目 (SH2006067)

作者简介: 王寅珏 (1985-), 女, 硕士生; 倪良 (1961-), 男, 博士, 教授, 主要从事功能纳米材料与环境电化学修复研究, 通讯联系人, niliang@

ujs.edu.cn。

10 μm 左右,具有明显的空心结构。球面上存在一个较光滑的小圆孔(即“开口”),其孔径为 2 μm 左右。回流时间 2 h 所得 ZnS 空心微球的成球率高于回流时间为 1 h 的样品,微球的平均直径约为 8 μm ,大小基本均匀,球面上的开口孔径约为 1.6 μm 。除此之外,该条件下制得的微球,微粒堆积较致密,表面相对光滑。回流时间 3 h 所得的 ZnS 空心微球直径处于 4~6 μm ,球面上的开口孔径为 1.2 μm ,可看出当回流时间延长时,尽管微粒堆积致密程度提高,但 ZnS 空心微球的成球率明显降低。

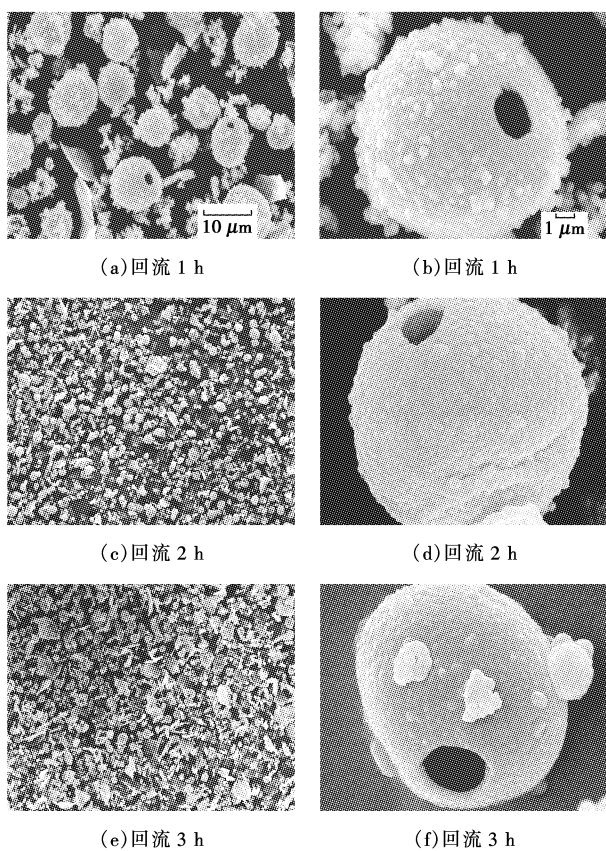


图 1 开口 ZnS 空心微球的 SEM 图

比较回流时间不同的 3 组实验,可发现随着反应时间的增加,空心微球的直径和开口孔径均出现了一定程度减小。这一现象可能的解释是,因为空心微球的球壳是由 ZnS 微粒聚集而成的,当反应时间延长时,ZnS 微粒在球体中的堆积致密度提高,逐渐压实导致空心微球发生适度收缩,微球表面光滑度的提高即能很好地说明这一点。另外,3 组实验成球率的顺序从小大为 3 h < 1 h < 2 h。除了样品进行洗涤、干燥、超声波分散等过程可能导致微球破碎的因素外,笔者认为由于是无机空心微球材料,其直径较大,且球壳脆弱,长时间的搅拌可能导致球体破碎,所以回流 3 h 的样品 SEM 图出现了较多的碎

片。当反应时间过短时,微粒聚集和堆积还未成型,这样搅拌反应 1 h 的样品,其 SEM 图中存在较多的无规则形状的微粒聚集体,而碎片相对较少。回流反应 2 h 的样品,虽然存在少量球壳碎片,但从微球的成球率和形貌来看,基本达到了实验的目标。可以认为,回流反应 2 h 是制备开口硫化锌空心微球的适宜条件。

2.2 XRD 分析

图 2 是开口硫化锌空心微球的 XRD 图。经与标准 X 射线衍射卡(JCPDS No.05-0566)进行对照可以看出,所得样品的衍射峰与标准 ZnS 的衍射峰完全一致,也与文献[13]图谱相吻合,可以确认产物为 ZnS 立方晶相结构。XRD 谱上没有其他杂峰出现,推断产物具有较高纯度。

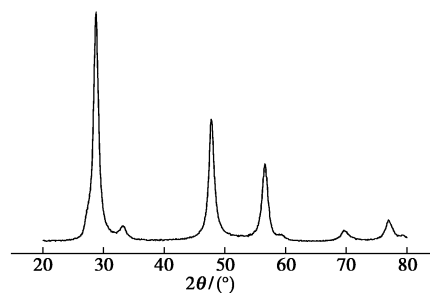


图 2 开口硫化锌空心微球的 XRD 图

2.3 UV-Vis 分析

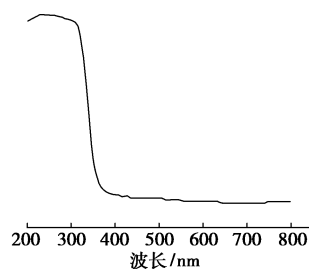


图 3 ZnS 固体紫外吸收光谱

图 3 是开口硫化锌空心微球 UV-Vis 曲线。ZnS 的吸收谱带在 250~350 nm,最大吸收峰约为 240 nm,与文献[13-16]报道的数据基本一致,由此来看产品由 ZnS 粒子组成。另外,与块状硫化锌的紫外吸收峰 344 nm 相比^[16],可看出硫化锌微球出现了量子尺寸效应。

2.4 开口硫化锌空心微球的形成机理

乙酸锌水溶液与硫代乙酰胺的乙醚溶液形成了液-液两相(简称水相和油相,下同)平衡系统,常温下硫代乙酰胺在水中的溶解度很小,而在有机溶剂中的溶解度较大,极少量溶解在水中的硫代乙酰胺

电离产生的硫离子不足以生成 ZnS 沉淀。当加热时,硫代乙酰胺在水中的溶解度明显增大,此时油相中的硫代乙酰胺即刻向水相迁移,并水解生成硫离子,从而析出 ZnS 沉淀。在机械搅拌的作用下,微沸回流状态的水油体系混合形成乳状液,此时生成的 ZnS 沉淀吸附在该乳状液液滴的周围,提高了乳状液的稳定性。当反应达到一定时间后,聚集在水油界面并逐渐包裹液滴形成液滴/ZnS 核壳结构球体。经过随后的离心分离、洗涤和干燥,液滴核就会消失,而 ZnS 壳就保留下来,这样就制得了空心微球。至于空心微球上出现的开口孔,可能是回流状态下,液滴/ZnS 核壳结构中核内硫代乙酰胺水解产生的 H₂S 气体,引起微球核内气体的压力高于外部的压力。当此压力增加到一定程度后气体就从球核内冲出而使球体形成开口孔。

3 结论

提出了在回流条件下进行液-液化学反应直接合成无机纳米材料的新方法,该方法是将乳状液模板技术、共沸蒸馏技术、高沸点溶剂热解原理等有机结合的新尝试,能有效地实现纳米材料尺寸大小和形貌的调控,同时有望有效改善纳米粒子的硬团聚。该方法制备纳米材料的介质是选定的水-油互不相溶的系统,反应结束后,油水自然分层,很易回收利用,对环境不造成任何污染,是一种绿色工艺。

参考文献

- [1] Moore D F, Ding Yong, Wang Zhonglin. Crystal orientation-ordered ZnS nanowire bundles[J]. American Chemical Society, 2004, 126: 14372 - 14373.
- [2] Cheng Humin, Ma Yurong, Liao Fuhui. Synthesis of mesoporous zirconia with hydrothermal homogeneous precipitation method[J]. Langmuir, 2003, 19(4): 4040.
- [3] He Yongjun. A novel emulsifier-free emulsion route to synthesize ZnS hollow microspheres[J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(4): 629 - 634.
- [4] Ma Yurong, Qi Limin, Ma Jiming, et al. Facile synthesis of hollow ZnS nanospheres in block copolymer solutions[J]. Langmuir, 2003, 19: 4040 - 4044.
- [5] Yin Longwei, Bando Y, Zhan Jinhua, et al. Self-assembled highly faceted wurtzite-type ZnS single-crystalline nanotubes with hexagonal cross-sections[J]. Advanced Materials, 2005, 17(16): 1972 - 1977.
- [6] Gratson G M, Garcia-Santamaria F, Lousse V, et al. Direct-write assembly of three-dimensional photonic crystals: Conversion of polymer scaffolds to silicon hollow-woodpile structures[J]. Advanced Materials, 2006, 18(4): 461 - 465.
- [7] Yang Mu, Ma Jin, Niu Zhongwei, et al. Synthesis of spheres with complex structures using hollow latex cages as templates[J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15(9): 1523 - 1528.
- [8] Zou Guifu, Liu Zhaopin, Wang Debao, et al. Selected-control solvothermal synthesis of nanoscale hollow spheres and single-crystal tubes of PbTe[J]. Eur J Inorg Chem, 2004(22): 4521 - 4524.
- [9] Sun Xiaoming, Li Yadong. Ga₂O₃ and GaN semiconductor hollow spheres[J]. Angew Chem, 2004, 43(29): 3827 - 3831.
- [10] Peng Qing, Dong Yajie, Li Yadong. ZnSe semiconductor hollow microspheres[J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(26): 3027 - 3030.
- [11] Bao Jianchun, Liang Yongye, Xu Zheng, et al. Facile synthesis of hollow nickel submicrometer spheres[J]. Adv Mater, 2003, 15(21): 1832 - 1835.
- [12] 贺军辉, 陈洪敏, 张林. 无机微/纳空心球[J]. 化学进展, 2007, 19(10): 1488 - 1494.
- [13] Shi Yunhui, Chen Jun, Shen Panwen. 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: 337 - 343.
- [14] 李林刚, 唐渝, 张渊明, 等. 不同胺模板剂合成有孔硫化锌纳米空球[J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 2007, 28(1): 92 - 96.
- [15] Jiang Changlong, Zhang Wangqun, Zou Guifu, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS microspheres and hollow nanospheres[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103(1): 24 - 27.
- [16] Dong Lihong, Chu Ying, Zhan Yanping. Microemulsion-mediated solvothermal synthesis of ZnS nanowires[J]. Materials Letters, 2007, 61(23/24): 4651 - 4654. ■

阿克苏诺贝尔助力开发 PE-Xa 管材生产新概念

阿克苏诺贝尔聚合物化学品部近日提出了一种生产过氧化物交联聚乙烯(PE-Xa)管材的新概念。这种 PE-Xa 管材应用于天然气及生活用水的输送系统。

阿克苏诺贝尔公司凭借其领先的有机过氧化物专业经验,通过与几家欧洲主要的设备技术开发商和材料生产商的携手合作,研发并改进了高性能交联过氧化物,令 PE-Xa 管材生产实现一步完成。

这种管材具备交联聚乙烯的耐高温性和耐化学性,因此,它可用于区域供热及其他多种工业用途,现在可以通过一种全新的简便工艺进行生产。

阿克苏诺贝尔聚合物化学品部提供了生产 PE-Xa 管材的 3 种关键有机过氧化物,分别是: Trigonox[®] B, Trigonox

145 和 Trigonox 311。其中, Trigonox 311 是阿克苏诺贝尔公司研发的创新产品。

Trigonox 311 令交联过氧化物的使用范围扩大了 20 ~ 30℃。它可以使聚乙烯在 180 ~ 190℃ 的范围内进行加工,从而加快了加工流程且改进了成品的特性。阿克苏诺贝尔公司在安全处理有机过氧化物方面的专业技术在此项目中也发挥了重要作用。

阿克苏诺贝尔聚合物化学品事业部业务经理 Ignacio Garin 表示:“我们坚信要与客户和其他技术供应商建立密切的伙伴关系。认真聆听客户的想法以及与客户分享阿克苏诺贝尔在有机过氧化物方面的专业经验,令我们能够帮助他们取得成功。”(刘仲)