

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.02.004

# 水溶性 ZnS 量子点的共沉淀法制备、 表征及其光学性能

颜爱国<sup>1,2</sup>, 薛继武<sup>1</sup>, 冯起芹<sup>1</sup>, 石亮<sup>1</sup>

(1. 湖南工业大学 先进包装材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007;

2. 湖南省高端印刷与包装工程技术中心, 湖南 常德 415000)

**摘要:** 以硫化钠和乙酸锌为反应物, 3-巯基丙酸为表面包覆剂, 利用共沉淀法制备了水溶性 ZnS 量子点。并采用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜和荧光分光光度计等对样品的结构、形貌、粒径和光学性能进行了表征。结果表明: 所得样品为 ZnS 立方型闪锌矿结构, 量子点的形状呈不规则球形, 粒径主要集中在 4.8 nm 左右; 样品在 585~590 nm 之间出现了黄色荧光发射波峰。同时, 利用红外光谱对 ZnS 量子点的合成机理进行了初步分析。

**关键词:** ZnS 量子点; 水溶性; 共沉淀法; 光学性能

**中图分类号:** TG146.1+3; TB32

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2012)02-0018-04

## Preparation, Characterization and Optical Properties of Water-Soluble ZnS Quantum Dots by Co-Precipitation Method

Yan Aiguo<sup>1,2</sup>, Xue Jiwu<sup>1</sup>, Feng Qiqin<sup>1</sup>, Shi Liang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Packaging New Material & Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Hunan High-End Printing & Packaging Engineering Research Center, Changde Hunan 415000, China)

**Abstract:** The water-soluble ZnS quantum dots were prepared by co-precipitation method with sodium sulfide and zinc acetate as reactants and 3-Mercaptopropionic acid (MPA) as surface coated agent. The microstructure, morphology, size and optical properties of the products were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and fluorescence spectrophotometer (PL). The results show that the products were irregular spherical cubic zinc blende ZnS with sizes around 4.8 nm and the emission maximized between 585 nm and 590 nm. The synthesis mechanism of ZnS quantum dots was studied by infrared spectroscopy(IR).

**Key words** ZnS quantum dots; water-soluble; co-precipitation method; optical properties

ZnS 量子点有明显的量子尺寸效应、表面效应及介电限域效应, 在发光二极管<sup>[1]</sup>、平板显示器<sup>[2]</sup>、荧光油墨<sup>[3]</sup>和生物标记<sup>[4]</sup>等领域显示出巨大的应用

潜力。近年来, 国内外已研发出多种制备 ZnS 量子点的方法, 如 Wang Jun 等<sup>[5]</sup>以乙二醇和水为反应溶剂, 利用溶剂热法成功合成了直径较小的 ZnS 量子

收稿日期: 2012-02-20

基金项目: 中国博士后基金资助项目(20110491263), 湖南省博士后基金资助项目(2011RS4056), 湖南省教育厅平台基金资助项目(11K022), 湖南工业大学自然科学基金资助项目(2011hzx01), 材料科学与工程湖南省重点学科建设基金资助项目(0805), 印刷工程国家特色专业基金资助项目(0433)

作者简介: 颜爱国(1972-), 男, 江西萍乡人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事新型包装材料的制备及功能化方面的教学与研究, E-mail: yanaiguod4@163.com

点; Li Yao 等<sup>[6]</sup>以  $\text{CS}_2$  为硫源, 采用微乳液法合成尺寸可控的 ZnS 量子点。但这些方法制备的 ZnS 大都是非水溶性的, 而在生物医学、荧光油墨和环境监测等的应用中, 均要求 ZnS 量子点具有水溶性。因此, 合成水溶性的 ZnS 量子点成为该领域的研究热点。

目前, 对于水溶性的 CdSe 量子点的研究已经获得了较多的成果<sup>[7-9]</sup>, 但是关于水溶性 ZnS 量子点的研究还较少, 且大多数研究者合成的水溶性 ZnS 粒径较大, 发蓝、绿色荧光<sup>[10-12]</sup>。为解决这一问题, 本文利用乙酸锌和水合硫化钠为沉淀剂, 3-巯基丙酸(3-mercaptopropionic acid, MPA) 为辅助剂, 用共沉淀法制备了一种水溶性 ZnS 量子点发光材料。表征结果表明, 所得样品发黄绿色荧光, 其粒径小于 5 nm, 荧光发射波峰在 587 nm 左右, 具有发射光谱窄、水溶性好等特点。分析了反应温度对 ZnS 量子点结晶程度、粒径大小和荧光性能的影响, 并初步探讨了 ZnS 量子点的形成机理。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

实验用乙酸锌  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、3-巯基丙酸  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、硫化钠  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇, 均为分析纯, 北京化学试剂厂生产; 实验用水为实验室自制的去离子水。

X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), Bruker Advance D-8X 型, 德国 Bruker 公司生产; 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM), JEM-200CX 型, 日本 JEOL 公司生产; 荧光分光光度计, F-4500 型, 日本日立公司生产; 傅里叶红外光谱仪, Nicolet 380 型, 美国热电-尼高力仪器公司生产。

### 1.2 ZnS 量子点的合成与表征

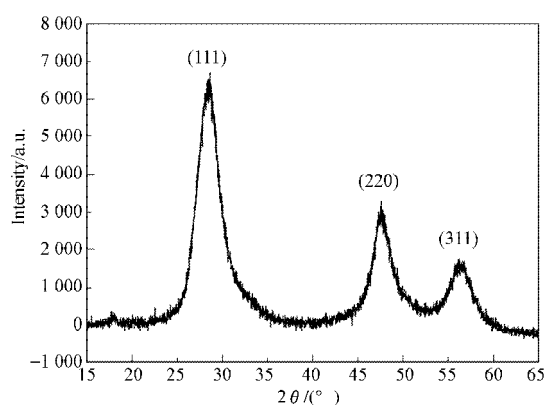
ZnS 量子点的制备采用共沉淀法。具体的制备过程如下: 1) 在 60 °C 的反应温度下, 向 500 mL 三颈烧瓶中分别加入 20 mL 浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的乙酸锌溶液和 10.0 mmol 的 3-巯基丙酸, 并加入适量去离子水将其稀释到 300 mL; 2) 搅拌 20 min, 然后用浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值至 12; 3) 继续搅拌 30 min, 接着向反应溶液中缓慢滴加 20 mL 浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫化钠溶液; 4) 将反应体系加热到 120 °C, 并在此温度条件下反应 5 h, 即可得无色的 ZnS 量子点的水溶胶; 5) 在 ZnS 水溶胶中加入 150 mL 无水乙醇使其沉淀出来, 离心分离除去上层溶液, 所得白色沉淀用无水乙醇清洗 3 次, 再将所制得的样品在 75 °C 条件下真空干燥 8 h, 即得到 ZnS 量子点发光材料粉末样品。

采用 XRD、Cu K $\alpha$  辐射 ( $\lambda=0.154 \text{ 06 nm}$ )、石墨单色器 ( $U=40 \text{ kV}$ ,  $I=40 \text{ mA}$ ,  $2\theta$  为  $20^\circ \sim 70^\circ$ ) 分析样品的物相结构; 采用 TEM ( $U=200 \text{ kV}$ ) 观察样品的粒径和形貌; 采用荧光分光光度计测定样品的荧光光谱 (室温下以 Xe 灯为激发光源, 激发波长为 295 nm); 采用 KBr 压片法, 于室温下利用傅里叶红外光谱仪测定样品的结构。

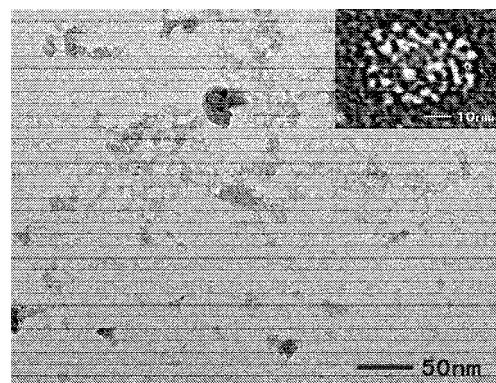
## 2 结果与讨论

### 2.1 ZnS 量子点的制备和结构表征

图 1 为 120 °C 条件下制备的 ZnS 量子点的结构表征图。



a) XRD 图



b) TEM 图

图 1 120 °C 下 ZnS 量子点的结构表征图

Fig. 1 The structure characteristic images of ZnS quantum dots synthesized at 120 °C

图 1 a 是 ZnS 样品的 XRD 图, 从图中可看出, 其在  $2\theta$  分别为  $28.6^\circ$ ,  $47.3^\circ$  和  $56.8^\circ$  处出现了 3 个主要的衍射峰, 分别对应 ZnS 的 (111), (220) 和 (311) 3 个晶面, 通过与 JCPDS (NO. 05-0566) 标准卡片对照, 可确认实验所得产物为 ZnS 立方型闪锌矿结构。

对图 a 中的 (111) 晶面, 利用 Scherrer 方程<sup>[13]</sup>来估算样品的平均粒径, 即  $d = 0.9\lambda/(\beta\cos\theta)$ , (1) 式 (1) 中:  $d$  为 ZnS 的晶粒尺寸;  $\beta$  为 (111) 晶面衍射峰

的半峰宽;  $\lambda$ 为所用X射线波长( $\lambda=0.15418\text{ nm}$ );  $\theta$ 为(111)晶面的 Bragg 角。

按式(1)可算出 ZnS 量子点的粒径为 4.8 nm。

为了进一步了解所制得的 ZnS 量子点的粒径大小和形貌,对其进行了 TEM 分析,得到图 1 中的图 b。从图 1b 中可看出,大量 ZnS 量子点被成功合成,其中的插图是一张高倍电镜图,从图中可清晰地看出 ZnS 量子点的形状是不规则的球形,且粒径较均匀,主要集中在 4.8 nm 左右,这与通过用样品的(111)晶面衍射峰计算的尺寸非常接近。

研究者发现,反应温度对 ZnS 量子点的结晶程度和粒径有明显影响,本实验中,在不同反应温度下制得的 ZnS 量子点的 XRD 图如图 2 所示。

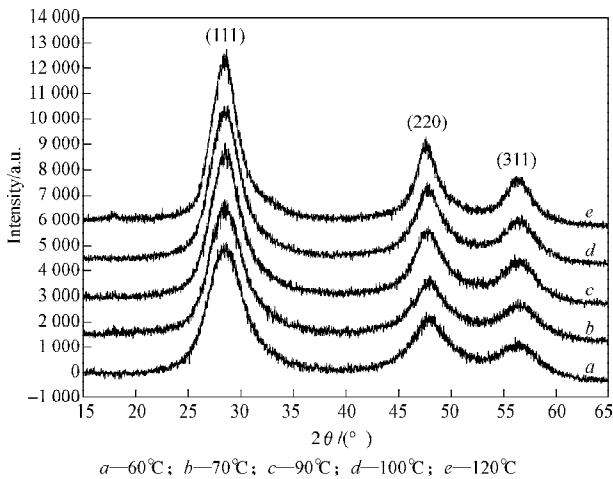


图 2 不同反应温度下制得的 ZnS 量子点的 XRD 图

Fig. 2 The XRD patterns of ZnS quantum dots synthesized at different temperatures

从图 2 可看出,随着反应温度从 60 °C 逐步增加,各衍射峰逐渐变窄,衍射峰的强度逐渐变大,这表明样品的结晶度逐渐变好,其中(311)晶面的变化最明显。实验表明,ZnS 量子点的粒径随温度的增加而增大。当反应温度从 60 °C 增加到 70, 90, 100 和 120 °C 时,其粒径相应从 3.6 nm 增加到 4.1, 4.5, 4.7 和 4.8 nm。

## 2.2 ZnS 量子点的光学性能

图 3 是不同反应温度下合成 ZnS 量子点的荧光发射光谱图。

从图 3 可看出,在反应温度为 60 °C 时,ZnS 量子点的发射峰位于 585 nm 处,荧光强度较弱,随着反应温度依次增加到 70, 90, 100 和 120 °C 时,ZnS 量子点的发射峰从 585 nm 逐渐移至 590 nm,发射波峰出现红移现象,且其荧光强度明显增大。结合图 2 的结果进行分析,ZnS 量子点的发射波峰发生红移,可能是量子点的尺寸随温度的增加而导致的,而荧光强度随温度的增加可能与量子点的结晶程度有关。

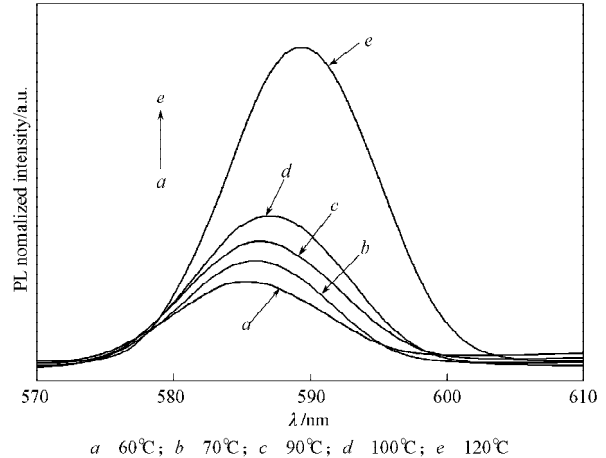


图 3 不同反应温度下 ZnS 量子点的荧光发射光谱  
Fig. 3 The PL emission spectra of ZnS quantum dots synthesized at different temperatures

从图 3 也可看出,ZnS 量子点的发射波峰位于 587 nm 左右,属于黄色荧光发射范围(为 580~595 nm)。根据 ZnS 量子点的发光机理,各种颜色的荧光具有不同的发光机理,蓝色荧光是由于 ZnS 的表面态缺陷能级上的发射<sup>[14]</sup>,而绿色荧光通常被认为是 ZnS 给体能级上的电子复合发射<sup>[15]</sup>。本研究通过 MPA 修饰 ZnS 量子点,形成了 MPA 包覆的 ZnS 量子点,修饰了其表面态无辐射缺陷中心和电子复合发射中心,从而使蓝光发射和绿光发射得到有效抑制,样品呈现黄色荧光发射峰。对于黄色荧光发射机理,无论是体相还是量子点均尚未见报道。

## 3 水溶性 ZnS 量子点的形成机理

为了研究水溶性 ZnS 量子点的形成机理,对 MPA 修饰和未经 MPA 修饰的 ZnS 量子点样品进行红外光谱表征,所得结果如图 4 所示。

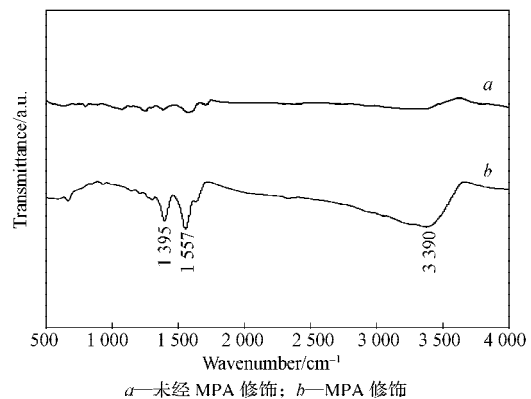


图 4 MPA 修饰前后的 ZnS 量子点的红外光谱  
Fig. 4 The IR spectra of ZnS quantum dots with MPA-modified and without MPA-modified

从图 4 中的曲线 a 可看出,未经 MPA 修饰的样品

在  $400\sim 460\text{ cm}^{-1}$  无对应的 Zn—O 拉伸振动峰, 表明样品的稳定性较好, 没有氧化现象发生; 样品在  $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$  间的红外光谱较光滑, 说明该 ZnS 量子点在  $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$  具有明显的红外透过性。从曲线 *b* 可看到, 样品在  $1\,395\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,557\text{ cm}^{-1}$  处出现了 2 个较强的吸收峰, 可分别归属于 MPA 的 C=O 基团的对称伸缩振动  $\nu_s(\text{C}=\text{O})$  和反对称伸缩振动  $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ ,  $\Delta\nu\%(\nu_{as}(\text{C}=\text{O})-\nu_s(\text{C}=\text{O}))$  为  $162\text{ cm}^{-1}$ 。根据文献[16]的报道, 可判断 MPA 的羰基 (C=O) 与  $\text{Zn}^{2+}$  是以单离子络合的。从曲线 *b* 中也可看到, 在  $3\,390\text{ cm}^{-1}$  处出现了较宽的吸收峰, 这是 MPA 羟基 (—OH) 的特征吸收峰, 表明合成的 ZnS 量子点表面包覆有 MPA。因此, 经 MPA 修饰后的 ZnS 量子点携带亲水性基团, 具有了很好的水溶性, 从而有利于其在生物医学、荧光油墨和环境监测等方面的应用。

## 4 结论

1) 本文所采用的共沉淀法, 能成功地制备出粒径范围为  $3.6\sim 4.8\text{ nm}$  的水溶性 ZnS 量子点。

2) 由 XRD 表征可知, 所制备的样品为 ZnS 立方型闪锌矿结构, 且随着反应温度的增加, 样品的结晶程度和粒径尺寸逐渐增加。

3) 荧光光谱表征显示, ZnS 量子点在  $585\sim 590\text{ nm}$  之间出现黄色荧光发射波峰, 荧光强度随温度的增加而增强。

4) 红外光谱分析结果表明, 因 ZnS 表面包覆了 MPA, 使其具有了很好的水溶性。

### 参考文献:

- [1] Kao Chicheng, Liu Yucheng. Intense Green Emission of ZnS: Cu, Al Phosphor Obtained by Using Diode Structure of Carbon Nano-Tubes Field Emission Display[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 115(1): 463-466.
- [2] Boutaud G, Cranton W M, Koutsogeorgis D C, et al. Growth Optimisation of ZnS:Mn Thin Phosphors for High Intensity Miniature Electroluminescent Displays[J]. Materials Science and Engineering, 2009, 165(3): 202-206.
- [3] Angelo P D, Farnood R R. Photoluminescent Inkjet Ink Containing ZnS:Mn Nanoparticles as Pigment[J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2011, 6(5): 473-487.
- [4] Xin Baoping, Huang Qun, Chen Shi, et al. High-Purity Nano Particles ZnS Production by a Simple Coupling Reaction Process of Biological Reduction and Chemical Precipitation Mediated with EDTA[J]. Biotechnology Progress, 2008, 24(5): 1171-1177.
- [5] Wang Jun, Song Bo, Wang Wenjun, et al. Synthesis and Characterization of Zinc Sulfide Hollow Microspheres[J]. Powder Diffraction, 2009, 24(1): 24-28.
- [6] Li Yao, He Xiaoyan, Cao Minhua. Micro-Emulsion-Assisted Synthesis of ZnS Nanospheres Photocatalytic Activity[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(11): 3100-3110.
- [7] Wang Mingfeng, Felorzabihi Neda, Guerin Gerald, et al. Water-Soluble CdSe Quantum Dots Passivated by a Multidentate Diblock Copolymer[J]. Macromolecules, 2007, 40(17): 6377-6384.
- [8] Zhang Yaohai, Zhang Huashan, Ma Ming, et al. The Influence of Ligands on the Preparation and Optical Properties of Water-Soluble CdTe Quantum Dots[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(9): 4747-4753.
- [9] Noh Minho, Kim Taehoon, Lee Hosub, et al. Fluorescence Quenching Caused by Aggregation of Water-Soluble CdSe Quantum Dots[J]. Colloids and Surfaces, 2010, 359(1): 39-44.
- [10] Kim Sangdan, Lim Taekyung, Jung Mi, et al. Bright Blue Emission from Te-Doped ZnS Nanowires[J]. Journal of Luminescence, 2010, 130(11): 2153-2156.
- [11] Franco A, Neves M C, Mendonca M H, et al. Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue in the Presence of  $\text{TiO}_2/\text{ZnS}$  Nanocomposites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 545-550.
- [12] Chakdar D, Gope G, Kakati J, et al. Green Luminescence of ZnS and ZnS:Cu Quantum Dots Embedded in Zeolite Matrix [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(9): 4305-4309.
- [13] Cullity B D. Elements of X-Ray Diffraction[M]. Boston: Addison-Wwsley, 1956: 99-100.
- [14] Chen Rui, Li Dehui, Liu Bo, et al. Optical and Excitonic Properties of Crystalline ZnS Nanowires: Toward Efficient Ultraviolet Emission at Room Temperature[J]. Nano Letters, 2010, 10(12): 4956-4961.
- [15] Nath S S, Chakdar D, Gope G, et al. Green Luminescence of ZnS and ZnS:Cu Quantum Dots Embedded in Zeolite Matrix[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(9): 7855-7860.
- [16] Klausch Andrea, Althues Holger, Schrage Christian. Preparation of Luminescent ZnS:Cu Nanoparticles for the Functionalization of Transparent Acrylate Polymers[J]. Journal of Luminescence, 2010, 130(4): 692-697.

(责任编辑: 廖友媛)