

# 合成纤蛇纹石纳米管组装 ZnS 的实验研究

彭同江, 马国华, 焦永峰, 李涛

(西南科技大学分析测试中心, 四川绵阳 621010)

**摘要:** 采用超声化学法在合成纤蛇纹石纳米管内进行了组装 ZnS 量子点的研究。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电镜 (TEM) 及紫外-可见光谱仪对组装样品进行了表征。TEM 观察发现在纤蛇纹石纳米管中组装了 ZnS; XRD 分析表明组装的 ZnS 量子点为  $\beta$ -ZnS 结构, 其平均晶粒度为 4.2 nm, 紫外-可见吸收光谱研究表明 ZnS 量子点的吸收边红移 5 nm。

**关键词:** 合成纤蛇纹石, 超声化学法, ZnS, 量子点

中图分类号: P578.964, P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0487-04

## An experimental study of assembling ZnS quantum-dots in synthetic chrysotile nano-tubes

PENG Tong-jiang, MA Guo-hua, JIAO Yong-feng and LI Tao

(Center of Tests and Analysis, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** ZnS quantum-dots were assembled in synthetic chrysotile nano-tubes based on the ultrasonic chemical method, and the attributes of the assembled samples were studied by such means as powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). Transmission electron microscope (TEM) observation shows that ZnS quantum-dots were assembled in the nano-tubes of synthetic chrysotile. XRD has revealed that the ZnS quantum-dots in the nano-tubes are  $\beta$ -ZnS and their average crystal granularity is 4.2 nm. The optical absorption side of the ZnS quantum-dots is shifted to the longer wavelength where the red shift is 5 nm.

**Key words:** synthetic chrysotile; ultrasonic chemical method; ZnS; quantum-dot

近年来,随着纳米科技的发展,对纳米管的组装研究成为纳米结构材料研究的热点之一。组装得到的同轴纳米体系可以用作高密度集成元件的链接、微型工具和微型机器人的部件,也是制造纳米器件的极佳单元(张立德等 2002),此外,对纳米材料的基础研究和实现微电子器件纳米化都具有重大价值,引起了各国科学家的极大兴趣。

纤蛇纹石是一种天然层管状纳米材料(彭同江等 2000; 王长秋等 2003),具有长径比大、易分散、光学透明、绝缘、强抗拉、高韧性等特点,是一种新型、优良的纳米组装模板。对于纤蛇纹石的合成与组装研究近几年受到了一些国外学者的关注(Poborchii *et al.*, 1994; Chernoutsan *et al.*, 2002),俄

罗斯的 Dneprovskii 等(1998)发现组装在纤蛇纹石管中的 CdSe、GaAs 量子线具有非线性光学性质,莫斯科大学的 Zhukov 等(1999)发现组装在蛇纹石中的 InP 量子线具有光致发光现象, Oresti 等(2005)研究了通过掺杂  $Fe^{3+}$  合成内外径分别在  $7 \pm 1$  nm 和几十纳米的纤蛇纹石纳米管,并分析了掺杂  $Fe^{3+}$  对合成纤蛇纹石晶体结构的影响,等等。近年,本课题组(马国华等 2003, 2006, 2007)对蛇纹石纳米管的合成及组装展开了深入研究,取得了一定成果。

目前,对纤蛇纹石进行纳米组装的方法主要有熔体注入法和有机金属化学气相沉积法,但这两种方法对设备要求高,组装条件苛刻,可组装材料种类有限。同时,天然纤蛇纹石管

收稿日期: 2007-05-08; 修订日期: 2007-07-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40372030)

作者简介: 彭同江(1958-)男,汉族,博士,教授,研究方向为晶体结构与晶体化学, E-mail: ponyjinshi@yahoo.com.cn

径不均,有些管内具有填充物,这严重影响了在其管内进行组装和对组装物的表征。本工作以合成纤蛇纹石代替天然纤蛇纹石,采用了超声化学法在其管内进行了组装 ZnS 的实验研究。

## 1 实验

### 1.1 试剂与设备

试剂有合成纤蛇纹石、醋酸锌(分析纯,成都科龙化工试剂厂)、硫化钠(分析纯,成都化学试剂厂),设备有自制减压处理装置、2X-1 型真空泵(上海第二真空泵厂)、MODEL-H1006B 型超声波发生器(中国华南超声设备厂)、202-1 型电热恒温干燥箱(上海圣欣科学仪器有限公司)等等。

### 1.2 组装实验

将一定量的合成纤蛇纹石放入自制的减压处理装置中,真空减压处理 1 h,然后将配制好的 0.5 mol/L 的醋酸锌溶液注入该装置中并浸没纤蛇纹石,将纤蛇纹石混合液搅拌均匀后转移到烧杯中。在超声波振荡器中超声处理 1 h,并静置 10 h,然后进行过滤、洗涤 2~3 次,将其转移到足量 0.5 mol/L 的硫化钠溶液中,再次进行超声波振荡 1 h 并静置 10 h。过滤、洗涤、干燥,获得组装样品。

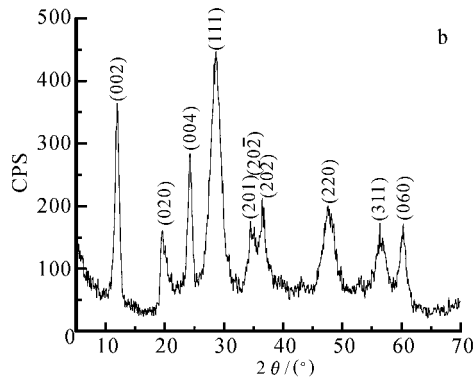
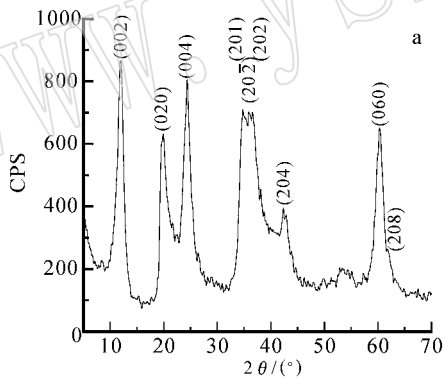


图 1 人造纤蛇纹石及组装 ZnS 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of artificial chrysotile and assembled ZnS samples

图 2 为合成的纤蛇纹石及其组装 ZnS 后样品的 TEM 图。从图 2a 可以看出,合成的纤蛇纹石基本呈现中空管状,两端开放,内径均匀约 6~8 nm,外径约 30 nm,长度主要集中在 50~200 nm 之间,有的超过 500 nm。

图 2b、c 为组装 ZnS 后蛇纹石纳米管的 TEM 图。从中可以看出,组装后的纤蛇纹石纳米管内出现许多不连续的 ZnS 纳米粒子,这些粒子的粒径约 3~10 nm,与谢乐公式计算得到的平均晶粒度相当。同时,组装 ZnS 量子点后,纤蛇纹石纳米管外壁受到一定程度的侵蚀,其原因是在组装过程中,纤蛇纹石表面的“氢氧化镁”层浸没在酸性的醋酸锌溶液中,使纤蛇纹石表面产生一定的侵蚀。

### 1.3 样品表征

利用日本理学电机公司 D/max-III A 型 X 射线衍射仪(XRD)对合成样品的物相进行了表征,辐射源为 Cu 靶,  $\lambda = 0.154\ 060\ \text{nm}$ 。利用中国科学院物理所的 F20 型场发射透射电镜(TEM)对合成纤蛇纹石组装 ZnS 前后的样品进行观察;以乙醇为分散剂,利用 UV-2102 型紫外-可见分光光度计对组装前后的合成纤蛇纹石样品进行了紫外-可见光吸收光谱研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1a、b 分别为合成的纤蛇纹石和组装 ZnS 后样品的衍射图谱。从图 1a 可以看出合成的蛇纹石为斜纤蛇纹石结构,没有杂质峰出现。图 1b 为组装 ZnS 后的纤蛇纹石样品的衍射图谱,从中可以看出除了纤蛇纹石的衍射峰外,还出现了立方晶系  $\beta$ -ZnS 的(111)、(220)和(311) 3 个晶面的衍射峰,表明蛇纹石管中组装进了 ZnS。由于纤蛇纹石管内径多在数纳米到数十纳米之间,组装得到的 ZnS 粒径必定可以满足谢乐公式,通过谢乐公式(转引自张立德等,2002)计算得到所组装 ZnS 的平均晶粒度为 4.2 nm。

### 2.2 TEM 观察

### 2.3 光学性能研究

图 3a 为以无水乙醇吸收曲线为基线的纤蛇纹石和组装 ZnS 后样品的紫外-可见吸收光谱。为了消除纤蛇纹石的干扰,准确表征 ZnS 量子点的光学性能,以无水乙醇分散的纤蛇纹石吸收曲线为基线获得组装 ZnS 量子点的纤蛇纹石样品的吸收曲线,如图 3b。

从图 3a 可以看出,较组装前,组装 ZnS 后的紫外-可见吸收曲线在 320 nm 附近出现 1 个 ZnS 量子点引起吸收肩峰。从图 3b 中可以看出组装 ZnS 量子点的吸收边在 350 nm 附近,而体相 ZnS 的禁带宽度 3.60 eV,对应的光波长为 345 nm,表明组装的 ZnS 量子点光吸收边相对 ZnS 体材料红移约 5 nm。

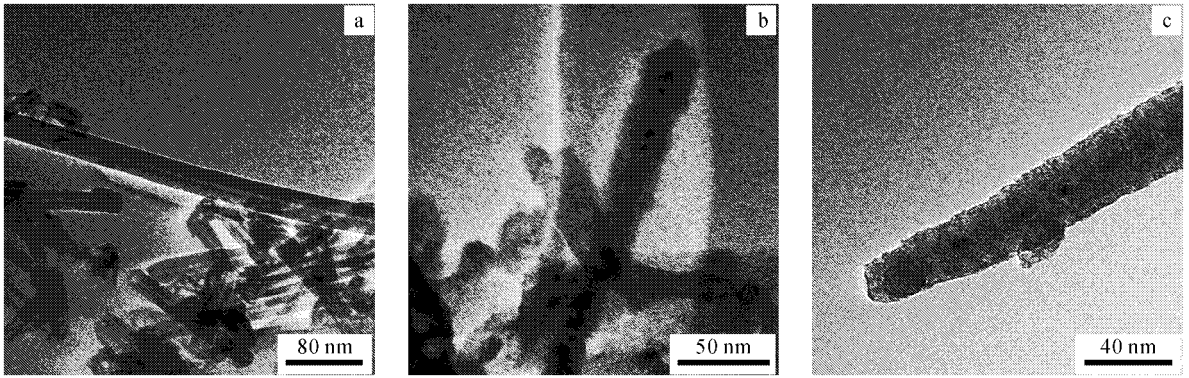


图 2 人造纤蛇纹石及组装 ZnS 样品的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of chrysotile and assembled ZnS samples

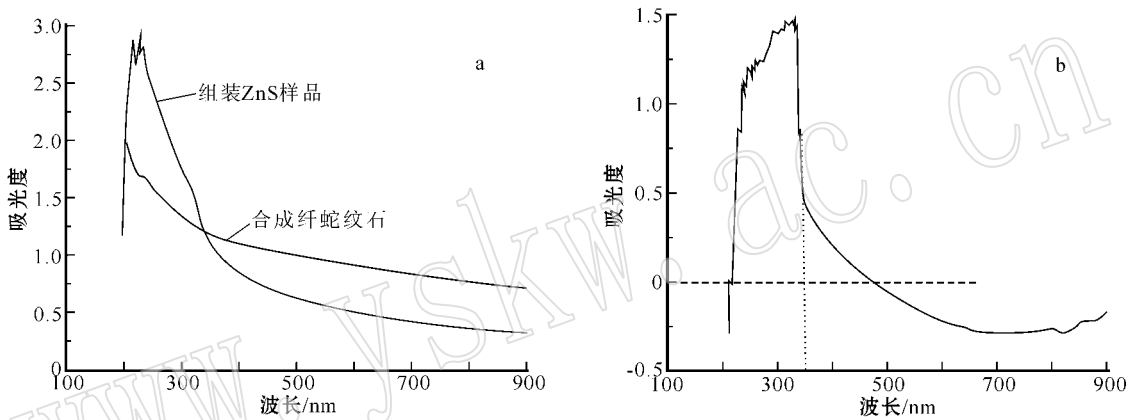


图 3 合成纤蛇纹石及组装样品的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of artificial chrysotile and assembled sample

### 3 讨论

纤蛇纹石是呈管状结构的层状硅酸盐,外层为“氢氧镁石”八面体层,内层为硅氧四面体层,二者均具有亲水性,由于毛细作用,醋酸锌溶液能够在一定程度上浸入纤蛇纹石纳米管。在组装实验前通过对纤蛇纹石进行了减压处理,排出了纳米管中的空气使醋酸锌溶液尽可能充分充填纤蛇纹石管。通过超声波振荡将纤蛇纹石充分分散,使醋酸锌溶液能够充分接触并浸润石棉,同时,超声波产生的能量可促进醋酸锌溶液在纤蛇纹石纳米管中的扩散。长时间静置后,保证醋酸锌溶液充填进入纤蛇纹石纳米管。

通过有限的过滤洗涤,清除人造纤蛇纹石外壁附着少量醋酸锌溶液,同时保证不使管内的醋酸锌溶液流失。然后将组装有醋酸锌的纤蛇纹石浸入硫化钠溶液中再次进行超声处理和静置,使硫化钠溶液浸入石棉管。通过离子扩散作用  $S^{2-}$  与纳米管中的  $Zn^{2+}$  反应并沉淀在纤蛇纹石纳米管中,得到组装 ZnS 的纤蛇纹石样品。组装的 ZnS 未能在纤蛇纹石管内管中形成连续量子线,分析原因为:实验所采用的是溶液

反应体系,硫化锌沉淀在纤蛇纹石纳米管内的量有限。此外,由于实验中离子扩散与沉淀反应同时进行,可能会造成先生成的硫化锌沉淀在管口堵塞管道,影响  $S^{2-}$  在管内的进一步扩散和反应,使硫化锌不能连续生长,从而得到不连续的短柱状组合物。

根据前人的研究,当纳米粒子尺寸减小到一定程度时,将会表现出一系列纳米效应。Takagkhara 等(1995)采用有效质量近似法,对纳米材料光吸收带(边)移动情况的综合表述为(以有效里德堡能量为单位)〔转引自藤岛昭,1995〕:

$$E_r = E_g + \frac{\pi^2}{\rho^2} - 3.572 \frac{1}{\rho} - 0.284 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} + \Delta E$$

其中  $\rho = R/\alpha_B$ ,  $R$  为粒子半径,  $\alpha_B$  为体相材料激子的玻尔半径,  $E_g$  为体相材料的吸收带隙,  $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$  分别为超微粒和介质的介电常数。公式右侧第 2 项是导致蓝移的量子限域效应,第 3 项是导致红移的电子-空穴库仑作用能,第 4 项是考虑介电限域效应后的表面极化能,同样导致红移,最后一项是能量修正项。

对于超微粒来说,随着粒径减小,导致红移和蓝移的效应同时起作用,一般导致蓝移的量子限域效应起主导作用。但

是当对超微粒表面进行化学修饰后,如果  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  相差较大,便产生明显的介电限域效应,从而成为影响超微粒能隙的重要因素, $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  差值越大,介电限域效应越强,红移越大。本实验在合成纤蛇纹石纳米管内组装的 ZnS 量子点晶粒度为 4.2 nm,具有明显的量子限域效应,同时组装的 ZnS 被纤蛇纹石内层的硅氧四面体的包裹,类似于对组装的 ZnS 量子点进行了化学修饰,纤蛇纹石的介电系数( $\epsilon = 2.40$  F/m)与 ZnS( $\epsilon = 4.9$  F/m)的介电常数相差较大,也可产生明显的介电限域效应。正是受到量子限域效应和介电限域效应的综合影响最终所组装 ZnS 量子点的吸收边相对其体材料红移了 5 nm。

同时,在实验中发现醋酸锌溶液的酸性太大对纳米管造成较大破坏,设计改用酸性更弱的脂肪酸锌代替醋酸锌以减少对纳米管的损坏程度。同时,为了避免先生成的硫化锌沉淀在管口堵塞管道,影响  $S^{2-}$  在管内的进一步扩散和反应,后续实验设计采用离子扩散与反应分步进行。

## 4 结论

采用超声化学法成功地人造纤蛇纹石纳米管中进行了 ZnS 量子点的组装,组装得到的 ZnS 量子点平均晶粒度为 4.2 nm。研究发现,组装的 ZnS 量子点为立方  $\beta$ -ZnS 结构,组装的 ZnS 量子点相对体材料的光学吸收边红移 5 nm,表现出明显的量子限域效应和介电限域效应。

## References

Chernoutsan K, Dneprovskii V, Gavrilov S, *et al.* 2002. Linear and non-linear optical properties of excitons in semiconductor-dielectric quantum wires [ J ]. *Physica E*, 15(3):111~116.

Dneprovskii V S, Zhukov E A, Muljarov E A, *et al.* 1998. Linear and nonlinear excitonic absorption in semiconducting quantum wires crystallized in a dielectric matrix [ J ]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 87(2):382~387.

Ma Guohua and Peng Tongjiang. 2006. Preparation of Fe-doped chrysotile nanotubes by hydrothermal method [ J ]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 22(9):1663~1667 (in Chinese).

Ma Guohua, Peng Tongjiang and Duan Tao. 2007. A study of chrysotile asbestos nanotube synthesis by hydrothermal reaction [ J ]. *Journal of Mineralogy and Petrology* 27(1):40~41 (in Chinese).

Ma Guohua, Peng Tongjiang and Liu Kun. 2003. Formation of assembled quantum wires of CdS in chrysotile [ J ]. *Journal of Chenzhou Teachers College* 24(2):51~53 (in Chinese).

Oresti E F, Hochella M F Jr, *et al.* 2005. Morphological and chemical-physical characterization of synthetic chrysotile nanotube [ J ]. *Advanced Functional Materials*, 15(6):1009~1016.

Peng Tongjiang, Dong Faqin, Li Guowu, *et al.* 2000. Nanostructure effect and bio-activity of chrysotile asbestos [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 19(3):280~286 (in Chinese with English abstract).

Poborchii V V, Ivanova M S, Salamatina I A, *et al.* 1994. Cylindrical GaAs quantum wires incorporated within chrysotile asbestos nanotubes: fabrication and polarized optical absorption spectra [ J ]. *Superlattices and Microstructures*, 16(2):133~137.

Teng Daozha (Translated by Chen Zhen and Yao Jiannian). 1995. Detection Method of Electrochemical [ M ]. Beijing: Beijing University Press, 354 (in Chinese).

Wang Changqiu, Wang Lijuan and Lu Anhuai. 2003. Chrysotile and its significance in new nanomaterial and environment science [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica* 22(4):409~412 (in Chinese with English abstract).

Zhang Lide and Mou Jimei. 2002. Nanomaterials and Nanostructures [ M ]. Beijing: Science Post Press, 75~78 (in Chinese).

Zhukov E A, Masumoto Y, Muljarov E A, *et al.* 1999. Pump-probe studies of photoluminescence of InP quantum wires embedded in dielectric matrix [ J ]. *Solid State Communications*, 112:575~580.

## 附中文参考文献

马国华, 彭同江. 2006. 水热法合成掺杂铁离子纤蛇纹石纳米管 [ J ]. *无机化学学报*, 22(9):1663~1667.

马国华, 彭同江, 段涛. 2007. 纤蛇纹石纳米管的水热合成与表征 [ J ]. *矿物岩石*, 27(1):40~41.

马国华, 彭同江, 刘琨. 2003. 硫化镉纳米线的组装与研究 [ J ]. *郴州师范高等专科学校学报*, 24(2):51~53.

彭同江, 董发勤, 李国武, 等. 2000. 纤蛇纹石石棉的纳米效应与生物活性 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 19(3):280~286.

藤岛昭著(陈震, 姚建年译). 1995. 电化学测定方法 [ M ]. 北京: 北京大学出版社, 354.

王长秋, 王丽娟, 鲁安怀. 2003. 纤蛇纹石在纳米材料及环境科学中的意义 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 22(4):409~412.

张立德, 牟季美. 2002. 纳米材料和纳米结构 [ M ]. 北京: 科学出版社, 75~78.