

文章编号: 1000-324X(2007)05-0847-06

## ZnS 包覆 SiO<sub>2</sub> 核壳和空腔结构纳米球制备研究

徐扬子<sup>1</sup>, 胡 鹤<sup>2</sup>

(湖北大学 1. 物理学与电子技术学院; 2. 化学与材料科学学院, 武汉 430062)

**摘要:** ZnS 包覆 SiO<sub>2</sub> 三维核壳结构或空腔结构纳米球可用于光子晶体的组装. 本实验采用层层自组合法, 利用二氧化硅模板表面的静电作用吸附纳米晶粒子, 生成纳米晶包覆层, 制备核壳结构的 SiO<sub>2</sub>@ZnS 和 SiO<sub>2</sub>@ZnS:Mn<sup>2+</sup> 纳米球. 控制氢氟酸对二氧化硅的蚀刻程度, 制备了空腔型硫化锌纳米球. 采用 XRD、UV、PL、TEM、SEM、AFM 等测试手段对核壳结构和空腔型硫化锌纳米球进行了表征. 结果表明 ZnS 纳米晶包覆 SiO<sub>2</sub> 后, 在其表面形成了包裹紧密、形貌规整、粒径均一的 ZnS 壳层; 经 5% 氢氟酸蚀刻得到的空腔纳米球结构完好、厚度均匀.

**关键词:** 光致发光; ZnS; 纳米晶; 核壳结构; 空腔纳米球

**中图分类号:** O734 **文献标识码:** A

### Preparation of Core-shell SiO<sub>2</sub>/ZnS and Hollow Nanospheres

XU Yang-Zi<sup>1</sup>, HU He<sup>2</sup>

(1. Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China; 2. Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

**Abstract:** SiO<sub>2</sub> coated by ZnS nanocrystalline three-dimensional core-shell or hollow nanospheres can be used as building blocks for photonic crystals. To produce these particular three-dimensional nano-materials, a layer-by-layer self-assembled method was used. The electrostatic on the surface of nanometer SiO<sub>2</sub> templates could absorb ZnS nanocrystal and form a layer of thickness-controlled shell. The hollow nanospheres were produced by 5% hydrofluoric acid etched the SiO<sub>2</sub> templates. The core-shell structure and hollow nanospheres were verified by XRD, UV, PL, TEM, SEM and AFM. The results indicate that after the SiO<sub>2</sub> is coated by ZnS nanocrystalline, the core-shell surface is close and neat, and the particle size is homogeneous. The configuration of ZnS hollow nanospheres is intact, and the thickness is well-distributed.

**Key words:** fluorescent; sulfur zinc; nanocrystalline; core-shell structure; hollow nanosphere

## 1 引言

纳米材料的性质与其尺寸、组成、结构有序等有着密切的关系. 获得功能性纳米材料最重要的方法之一是制备可裁剪的核壳结构纳米粒子. 通过在纳米粒子表面包覆其他纳米粒子可以改变作为核、壳的纳米粒子的性质, 如可改变其表面电荷、表面功能性、表面反应活性, 并增强作为核纳米粒子的稳定性和分散性; 可改变核的光、磁、催化性能, 从而广泛应用于光子晶体的结构单元、生物标

记、多酶生物催化、药物分解等方面的研究<sup>[1-3]</sup>.

II - VI 半导体纳米三维核壳结构、空腔结构材料的制备和性质研究是当前纳米三维材料的一大热点<sup>[4]</sup>, 其主要制备方法包括自组合法、电化学法、溶剂热法、超声波化学法、原子转移自由基合法、原子层沉积法等<sup>[5]</sup>. 本工作采用更为简单可控的层层自组合法, 利用二氧化硅模板表面的静电吸附纳米晶粒子生成厚度可控的硫化锌纳米晶包

收稿日期: 2006-09-14, 收到修改稿日期: 2006-11-09

作者简介: 徐扬子 (1956-), 女, 副教授. E-mail: xuyangzi@yahoo.com.cn

构形貌来看, 较之以前报道有所改善.

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯. 聚乙烯基吡咯烷酮和聚乙烯醇 124, 为进口分装.

美国 PE-Spectrum One 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片. 日本理学 JEM-100SX 型透射电镜. 美国 DI 公司 IIIa 型扫描探针显微镜. FEI 公司 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜. Molvern autosizer LOC-FC963 激光光散射粒度分布仪.

### 2.2 试验方案

#### 2.2.1 SiO<sub>2</sub> 纳米球模板的制备

采用 Stöber 法<sup>[6]</sup> 制备  $\phi(250\sim 320)$ nm 左右的单分散性胶体微球, 在室温下 (25 °C), 按照无水乙醇: 水: 氨水 = 49:31:4 的摩尔比例混合, 搅拌 30min; 然后加入 0.01mol 正硅酸乙酯 (TEOS) 搅拌反应 2h. 反应完毕后, 离心分离, 用二次蒸馏水洗涤 2 次, 无水乙醇洗涤 1 次, 于真空干燥箱中干燥 12h.

#### 2.2.2 SiO<sub>2</sub>@ZnS 和 SiO<sub>2</sub>@ZnS:Mn<sup>2+</sup> 核壳结构纳米球的制备

以 TAA 为硫源, 60~65 °C 下, 在无水乙醇/水混相中反应: ①称取 0.09g SiO<sub>2</sub> (经高温下空气气氛中灼烧), 溶解于 60mL 无水乙醇中, 超声分散 15min; ②称取 0.20g (或 0.40g) TAA 溶于 60mL 超纯水中, 搅拌至完全溶解. 将 ②中溶液加入 ①中继续搅拌 5min, 移入油浴中加热至 60~65 °C; 滴加 2.0mL (或 4.0mL)、1mol/L 的 Zn(Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶液, 1.2mL (或 2.4mL)、0.05mol/L 的 Mn(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶液, 搅拌下反应 3h; 离心分离反应后的沉淀, 超纯水洗涤两次, 无水乙醇洗涤一次, 于真空干燥箱中 80 °C 真空干燥 12h.

#### 2.2.3 ZnS 和 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 空腔结构纳米球的制备

称取 0.05g SiO<sub>2</sub>@ZnS (或 SiO<sub>2</sub>@ZnS:Mn<sup>2+</sup>) 核壳结构纳米球粉末, 于 30mL 无水乙醇中超声分散; 然后滴加 15mL、5% 的 HF 溶液, 连续搅拌 10min; 继续滴加 10mL、5% 的 HF 溶液, 连续搅拌 10min; 离心分离反应后的沉淀, 超纯水洗涤两次, 无水乙醇洗涤一次, 于真空干燥箱中 80 °C 真空干燥 12h.

## 3 结果和讨论

### 3.1 制备 SiO<sub>2</sub> 纳米球模板的最佳条件

为制备  $\phi(250\sim 320)$ nm 不同粒径的单分散性胶

体 SiO<sub>2</sub> 纳米球, 研究了硅源浓度及反应时间对 SiO<sub>2</sub> 纳米球的形貌和大小的影响. 结果表明, 在 TEOS 为 0.01mol 时, 反应 2h 能得到均一的 250nm 的 SiO<sub>2</sub> 纳米球.

表 1 反应时间对 SiO<sub>2</sub> 纳米球形貌和大小的影响  
Table 1 Effects of reaction time on the size and uniformity of SiO<sub>2</sub> particles

| No. | T/°C | Time  | TEOS/mol | Size/nm | Uniformity    |
|-----|------|-------|----------|---------|---------------|
| A   | 25   | 15min | 0.01     | 175-250 | Main at 225nm |
| B   | 25   | 2h    | 0.01     | 200-250 | Main at 250nm |
| C   | 25   | 3h    | 0.01     | 200-260 | Pockety       |

表 1 和图 1(A)、1(B)、1(C) 表明, 随反应时间增长 SiO<sub>2</sub> 粒径逐渐增大, 反应 2h 均一性最好. 从表 2 和图 1(B)、1(D)、1(E) 可以看出, 反应 2h, 随 TEOS 量增加, SiO<sub>2</sub> 粒径逐渐增大. 在其他条件不变的情况下, 随着 TEOS 浓度增大, 水解速率增大, 生成三维网络的链增长, 在缩聚过程中, 较长的三维链交织聚合在一起, 其聚合度较大<sup>[7]</sup>, SiO<sub>2</sub> 粒径也较大, 且充足的硅源可保证粒径大小趋于均一, 从而可以人为控制 SiO<sub>2</sub> 粒径大小.

表 2 TEOS 浓度对 SiO<sub>2</sub> 纳米球形貌和大小的影响  
Table 2 Effects of TEOS contents on the size and uniformity of SiO<sub>2</sub> particles

| No. | T/°C | Time | TEOS/mol | Size/nm | Uniformity    |
|-----|------|------|----------|---------|---------------|
| B   | 25   | 2h   | 0.01     | 200-250 | Main at 250nm |
| D   | 25   | 2h   | 0.02     | 250-290 | Main at 275nm |
| E   | 25   | 2h   | 0.03     | 300-330 | Uniformity    |

图 2 是 SiO<sub>2</sub> 纳米球的原子力显微镜照片, (a) 是立体图, (b) 是平面图. 可以看出, 制备的纳米 SiO<sub>2</sub>, 表面光滑、分散性好、粒径大小均一, 成密集立方堆积. 测试了粒径为 250nm 的单分散 SiO<sub>2</sub> 纳米球的粒径分布, 粒度分布狭窄, 集中于 290nm 处. 由于溶胶 SiO<sub>2</sub> 纳米球与水发生水合, 产生水合半径, 所以从 PCS 粒度分布仪上测到的是水合直径, 较固体粉末要大 40~50nm.

### 3.2 SiO<sub>2</sub>@ZnS 和 SiO<sub>2</sub>@ZnS:Mn<sup>2+</sup> 核壳结构纳米球制备

经高温灼烧处理的纳米 SiO<sub>2</sub> 因除去了表面残余的硅烷醇和表面 OH 基, 使其表面带部分正电荷. 利用二氧化硅模板表面的静电吸附硫源提供的 S<sup>2-</sup> 离子, S<sup>2-</sup> 离子再在反应条件下吸附溶液中的 Zn<sup>2+</sup> 离子, 从而形成 ZnS 纳米晶包覆层.

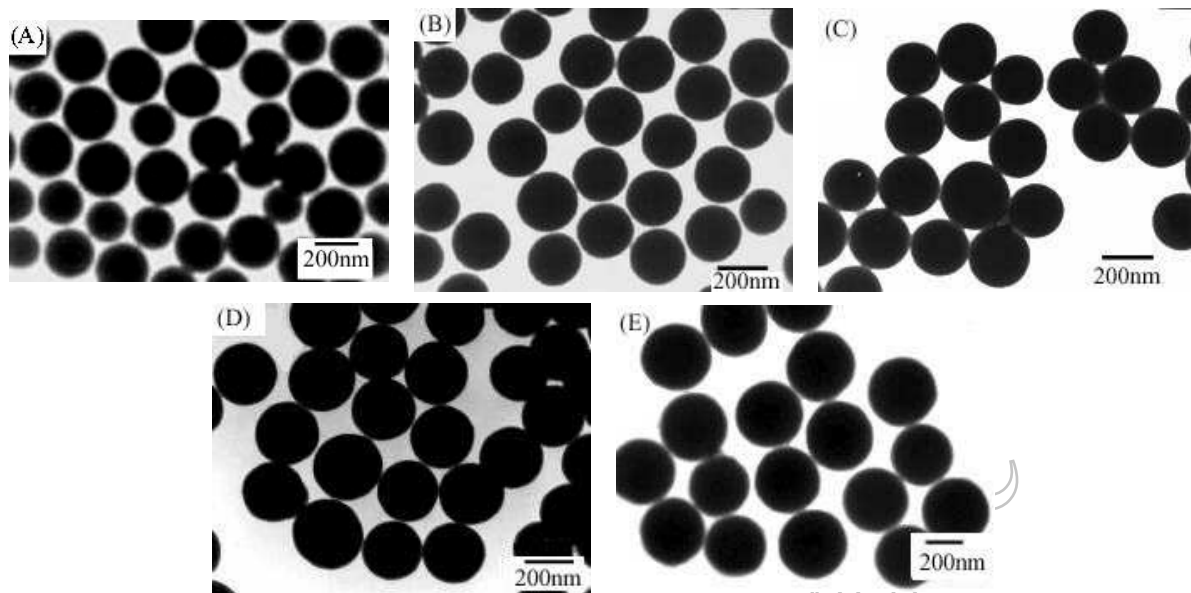


图 1 不同反应时间和 TEOS 浓度下得到的 SiO<sub>2</sub> 纳米球的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of SiO<sub>2</sub> particles at different reaction time and TEOS contents

(A) 15min, 0.01mol; (B) 2h, 0.01mol; (C) 3h, 0.01mol; (D) 2h, 0.02mol; (E) 2h, 0.03mol

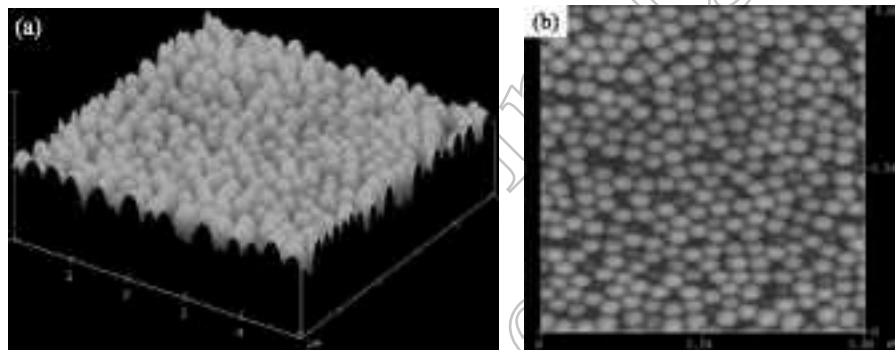


图 2 SiO<sub>2</sub> 纳米球的原子力显微镜照片

Fig. 2 AFM images of SiO<sub>2</sub> particles

(a) Stereograph; (b) Ichnography

表 3 为不同反应条件下得到的 SiO<sub>2</sub>@ZnS 或 SiO<sub>2</sub>@ZnS:Mn<sup>2+</sup> 纳米球的粒径和壳层厚度. 在制备 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 包覆 SiO<sub>2</sub> 纳米球时, 当 Mn<sup>2+</sup> 掺杂量相对于 Zn<sup>2+</sup> 的摩尔比为 3.0% 时, 实验所得荧光最强.

包覆层厚度约为 25nm 的 SiO<sub>2</sub>@ZnS 和 SiO<sub>2</sub>@ZnS:Mn<sup>2+</sup> 核壳结构纳米球样品的 XRD 图谱显示, 三个最强峰位置的  $2\theta$  值分别为 28.53°、47.59° 和 56.42°, 与标准  $\beta$ -ZnS 在 (111)、(220)、(311) 晶面所对应的 28.58°、47.61° 和 56.45° 相近, 仅衍射强度略有减弱, 仍为立方纤锌矿结构, 证明 SiO<sub>2</sub> 的包覆层为 ZnS 纳米晶.

SiO<sub>2</sub>@ZnS 纳米球样品的光致发光光谱 (激发光  $\lambda=300\text{nm}$ ) 表现为 ZnS 的特征发射, 335nm 的发射峰对应 ZnS 的带边发射, 493nm 的发射峰为

其表面缺陷态发射. 样品的紫外可见吸收光谱显示其吸收波长为 317nm, 与 ZnS 体材料的吸收阈值 340nm 相比有很大程度的蓝移, 这是由量子限域效应所引起的. PL 谱及 UV 谱结果均表明包覆层为纯 ZnS.

图 3 为 ZnS 和 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 纳米晶包覆的纳米球. D-2 为 D-1 中局部放大图. C、D、E、F 样品使用的  $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}]$  为 1:1, 在 D 和 E 中可明显看到表面有 ZnS 纳米晶团聚生成的粒子, 说明 D 和 E 样品中 TAA 和 Zn<sup>2+</sup> 的用量偏多. 从 G 样品的 TEM 图看, 当  $[\text{TAA}]/[\text{Zn}^{2+}]$  为 2:1 时, ZnS 纳米晶包覆 SiO<sub>2</sub> 后, 表面包裹紧密、光滑、均匀, 几乎没有 ZnS 纳米晶自生长成的小颗粒, 说明 TAA 的量相对于阳离子过量时, 有利于 ZnS 纳米晶包覆层的生长.

TEM 实验结果表明 ZnS 纳米晶包覆 SiO<sub>2</sub> 后, 在其表面形成了包裹紧密、形貌规整、粒径均一的 ZnS 壳层.

### 3.3 ZnS 和 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 空腔结构纳米球制备

表 4 为不同量氢氟酸蚀刻得到的同蚀刻度的半空腔和空腔型纳米球直径, 以及其相对于核壳实心结构的纳米球粒径的收缩率.

图 4 为经 5%HF 蚀刻后核壳结构纳米球的 TEM 照片. H-1 经 25mL HF 蚀刻, 只有部分 SiO<sub>2</sub> 被腐蚀, H-2 为局部放大图, 可清楚看到内部 SiO<sub>2</sub> 球表面光滑, ZnS 纳米晶形成的壳层有一定的强度, 在无核支撑情况下仍球形完好, 且厚度均匀.

I 经 20mL HF 蚀刻. J 经 15mL HF 蚀刻, 箭头所指处为从破损的 ZnS 纳米晶壳层中脱出的 SiO<sub>2</sub>. K 经 30mL HF 蚀刻, 蚀刻很完全, 内部 SiO<sub>2</sub> 基本被刻蚀掉, 空腔球结构很明显, 形貌完整、大小均一、厚度均匀. 随 HF 用量增加, SiO<sub>2</sub> 刻蚀度增强, 由于失去内部实心球的支撑, 所得半空型球的收缩率也越来越大, 当 SiO<sub>2</sub> 被完全蚀刻后 (K 样品), 收缩率最大, 为 8.7%. 因此可通过控制对 SiO<sub>2</sub> 的不同程度蚀刻, 得到内部 SiO<sub>2</sub> 大小不同的半空型纳米球或全空型纳米球.

### 3.4 扫描电镜分析

图 5 为场发射高分辨扫描电镜 (SEM) 照片,

表 3 不同反应条件下得到的 SiO<sub>2</sub>@ZnS 或 SiO<sub>2</sub>@ZnS:Mn<sup>2+</sup> 纳米球的粒径

Table 3 Nanospheres size of SiO<sub>2</sub>@ZnS or SiO<sub>2</sub>@ZnS:Mn<sup>2+</sup> at different reaction conditions

| No. | SiO <sub>2</sub> template/nm | TAA/g | Zn <sup>2+</sup> /mmol | Mn <sup>2+</sup> /mmol | Nanosphere size/nm | Shell thickness/nm |
|-----|------------------------------|-------|------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| C   | Fig.1B. 250                  | 0.20  | 2.0                    | 0                      | 300–325            | 25–30              |
| D   | Fig.1E. 320                  | 0.40  | 4.0                    | 0.12                   | 350–375            | 15–25              |
| E   | Fig.1E. 320                  | 0.40  | 4.0                    | 0                      | 340–350            | 10–20              |
| F   | Fig.1E. 320                  | 0.20  | 2.0                    | 0.06                   | 350–375            | 15–25              |
| G   | Fig.1E. 320                  | 0.40  | 2.0                    | 0.06                   | 350                | 15–20              |

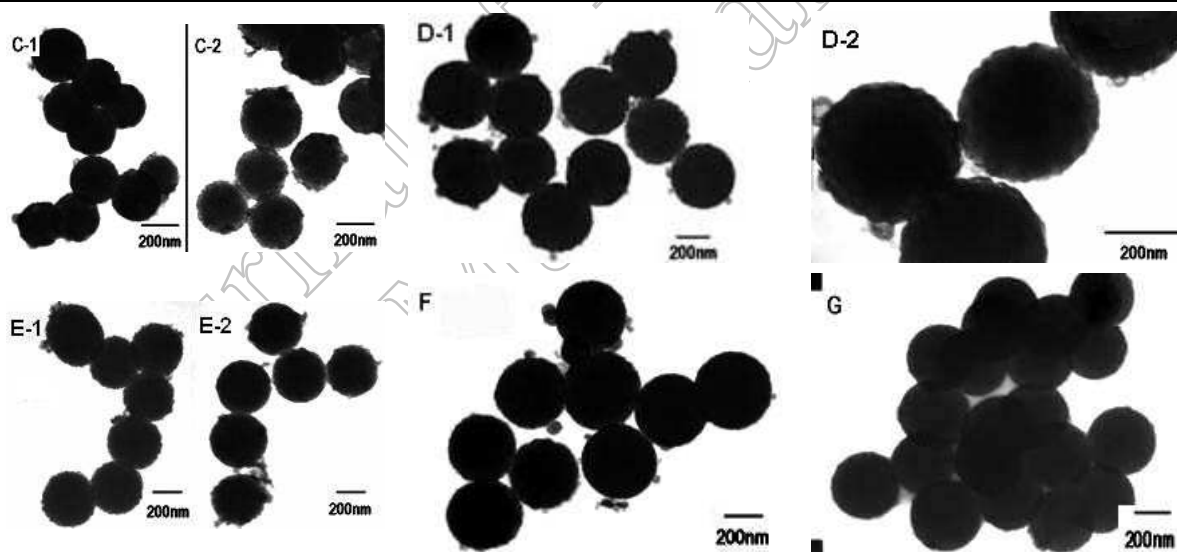


图 3 ZnS 和 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 纳米晶包覆的纳米球 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of C), E) SiO<sub>2</sub>@ZnS and D), F), G) SiO<sub>2</sub>@ZnS:Mn<sup>2+</sup> nanospheres

表 4 不同量氢氟酸蚀刻得到的半空腔和空腔型纳米球直径

Table 4 Different amount of HF used to etch SiO<sub>2</sub> template

| No. | Core-shell spheres/nm | 5%HF/mL | Hollow spheres size/nm | Shrinkage/% |
|-----|-----------------------|---------|------------------------|-------------|
| H   | Fig.3D. 350–375       | 25      | 325–350                | 6.9         |
| I   | Fig.3F. 350–375       | 20      | 330–350                | 6.2         |
| J   | Fig.3G. 350           | 15      | 350                    | 0           |
| K   | Fig.3E. 340–350       | 30      | 310–320                | 8.7         |

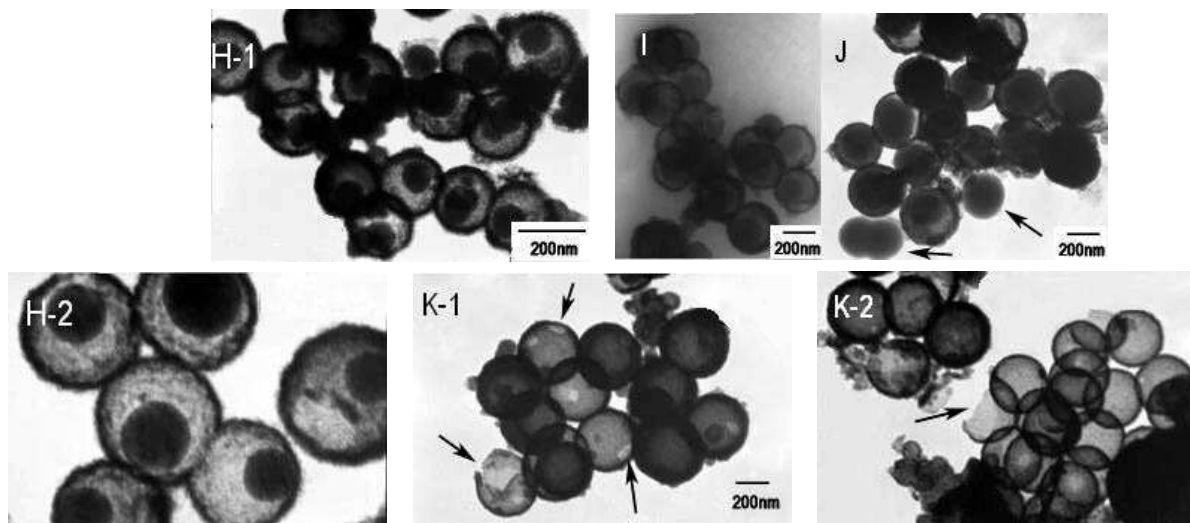


图 4 经 5% 氢氟酸刻蚀后的核壳结构纳米球的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of hollow ZnS or ZnS:Mn<sup>2+</sup> nanospheres etched by 5% hydrofluoric acid (H) 25mL; (I) 20mL; (J) 15mL; (K) 30mL

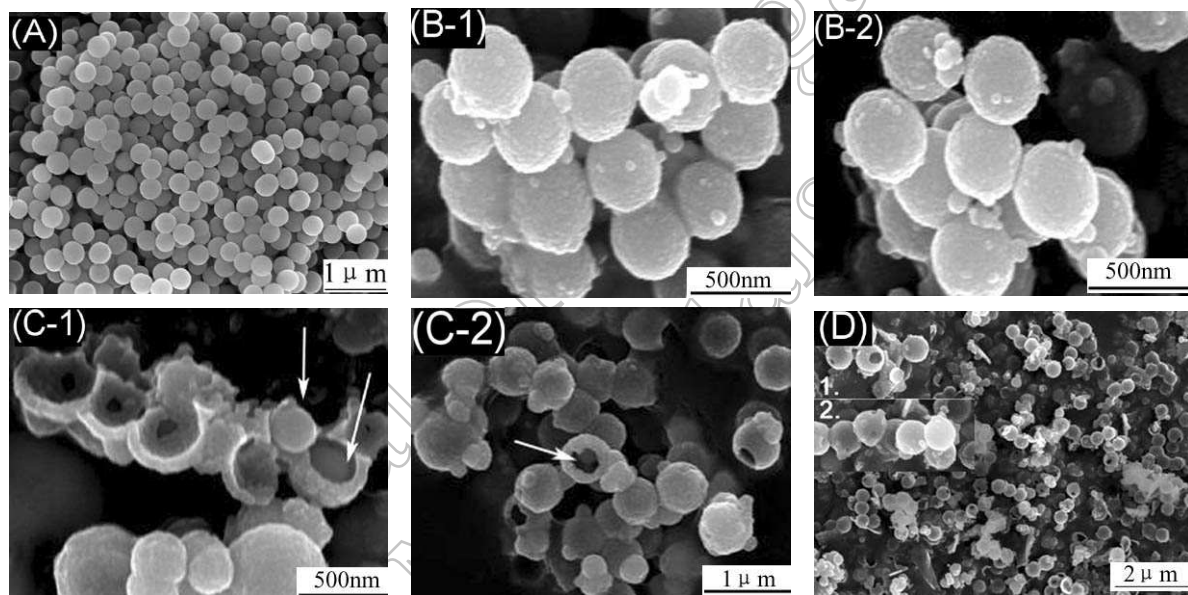


图 5 SiO<sub>2</sub> 模板、SiO<sub>2</sub>@ZnS 和 SiO<sub>2</sub>@ZnS:Mn<sup>2+</sup> 核壳结构及空腔结构纳米球的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of (A) SiO<sub>2</sub> template, (B) SiO<sub>2</sub>@ZnS core-shell nanospheres, (C) Half-hollow ZnS nanospheres prepared from SiO<sub>2</sub>@ZnS core-shell nanospheres etched by 5% hydrofluoric acid incompletely, (D) Hollow ZnS nanospheres prepared from SiO<sub>2</sub>@ZnS core-shell nanospheres etched by 5% hydrofluoric acid completely

(A) 为 SiO<sub>2</sub> 模板, 可以看出粒径均一, 形貌完好, 表面光滑. (B) 为 ZnS 纳米晶包覆 SiO<sub>2</sub> 核壳结构纳米球, 可清楚看出其表面由很多细小的 ZnS 纳米粒子包裹而成, 球形保持完好, 与 TEM 观察结果一致. (C) 为蚀刻不完全的 ZnS 纳米空球, (C-2) 中箭头所指为球内没有完全蚀刻掉的 SiO<sub>2</sub>, 可以看出, 大部分空球形貌保持良好. (C-1) 为局部放大图, 从破损球的缺口处可以看出球的壳层厚度均匀致密, 箭头所指为没有刻蚀完全的 SiO<sub>2</sub>. (D) 为蚀刻完全的 ZnS 纳米空球, 大部分球形貌保持完

好, 表面规整. 从左上角的局部放大图 1 和 2 来看, 球内部全空, SiO<sub>2</sub> 完全被腐蚀, 球内壁也很光滑规整.

#### 4 结论

1. 采用 Stöber 法制备了单分散二氧化硅纳米球模板, 研究了硅源浓度及反应时间对 SiO<sub>2</sub> 纳米球形貌和大小的影响. 结果表明, 在正硅酸乙酯为 0.01mol 时, 反应 2h 能得到粒径为 250nm 的均一

SiO<sub>2</sub> 纳米球.

2. 以硫代乙酰胺 (TAA) 为硫源, 60~65°C 下, 无水乙醇 / 水相中反应, 采用简单可控的层层自组装法, 利用二氧化硅模板表面的静电作用吸附纳米晶粒子, 制备了核壳结构 SiO<sub>2</sub>@ZnS 和 SiO<sub>2</sub>@ZnS:Mn<sup>2+</sup> 纳米球. XRD、UV、TEM、SEM 等实验结果表明 ZnS 纳米晶包覆 SiO<sub>2</sub> 后, 在其表面形成了包裹紧密、形貌规整、粒径均一的 ZnS 壳层.

3. 使用 5% 氢氟酸, 控制氢氟酸对二氧化硅的蚀刻程度, 制备了同蚀刻度的空腔型硫化锌纳米球. SEM 实验结果显示蚀刻得到的空腔纳米球结构完好、壳层厚度均匀、致密.

ZnS 包覆 SiO<sub>2</sub> 三维核壳结构和空腔结构纳米球在光子晶体组装和生物技术领域有广泛的应用前景.

## 参考文献

- [1] Caruso F. *Adv. Mater.*, 2001, **13** (1): 11–22.
- [2] Hu H, Zhang W H. *Optical Materials*, 2006, **28** (5): 536–550.
- [3] 何 静, 江伟辉, 于 云, 等 (HE Jing, *et al*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2005, **20** (3): 713–719.
- [4] 徐万帮, 汪勇先, 许荣辉, 等 (XU Wan-Bang, *et al*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2006, **21** (5): 1031–1037.
- [5] Wang Z L. *Handbook of Nanophase and Nanostuctured Materials-Synthesis*. *Tsinghua University Press and Kluwer Academic/Plenum Publishers*. 2002.
- [6] Stöber W, Fink A, Bohn E. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, **26**: 62.
- [7] 邱健全, 赵 翔, 金敏超, 等 (QIU Jian-Quan, *et al*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2006, **21** (3): 558–564.

Journal of Inorganic Materials